Elektronenzustände und Desaktivierungswege optisch angeregter chemisorbierter Aromaten auf Metalloxiden

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rudolf W. Keßler
aus Augsburg

1980

ELEKTRONENZUSTÄNDE UND DESAKTIVIERUNGSWEGE OPTISCH ANGEREGTER CHEMISORBIERTER AROMATEN AUF METALLOXIDEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rudolf W. Keßler
aus Augsburg
1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	7. Oktober 1980
Dekan:	Prof. Dr. E. Reinhard
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Oelkrug
2. Berichterstatter:	Dozent Dr. G. Gauglitz

Abstract

KESSLER, RUDOLF W.

ELEKTRONENZUSTÄNDE UND DESAKTIVIERUNGSWEGE CHEMISORBIERTER AROMATEN AUF METALLOXIDEN

Um die Elektronenzustände von adsorbierten Aromaten auf vorbehandeltem Metalloxid zu charakterisieren, wurden sowohl reflexionsspektroskopische als auch die äußerst selektiven und empfindlichen emissionsspektroskopischen Verfahren benützt. Mit Hilfe eines selbstgebauten Triplett-Triplett-Absorptionsspektrometers für streuende Proben war es zum ersten Mal möglich, auch höhere Adsorbat-Triplettzustände zu vermessen.
Als Metalloxid wurden vorwiegend dehydroxyliertes γ-Al_2O_3 eingesetzt, außerdem noch SiO_2-Al_2O_3, β-Ga_2O_3, TiO_2 und ZnO. Als Adsorptive wurden Phenanthren, Naphthalin, Pyren, Anthracen und Derivate des Anthracens untersucht. Die Aromaten bilden EDA-Komplexe mit koordinativ ungesättigten (cus) tetraedrischen Al-Kationen der Al_2O_3- und Al_2O_3-SiO_2-Oberfläche. Leicht polarisierbare Moleküle wie z.B. Pyren bilden zusätzlich Charge-Transfer-Komplexe mit den weniger aciden cus oktaedrisch-koordinierten Al-Kationen. Feinere Abstufungen der Lewis-Aciditäten der Al_2O_3-Oberfläche lassen sich mit Hilfe der extrem empfindlichen Messung der Fluoreszenzabklingzeit nachweisen. Damit war es möglich, die Variation der Lewis-Acidität der Al_2O_3-Oberfläche mit dem Grad der Dehydroxylierung zu verfolgen.
Durch die Bildung der Singlett-CT-Zustände auf der Oberfläche verändern sich die strahlenden und strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten der angeregten Zustände. Im Phenanthren/Al_2O_3-System beobachtet man eine starke Phosphoreszenz selbst bei 200° C. Auf SiO_2-Al_2O_3 ist die Phosphoreszenz des Phenanthrens wegen erhöhter Mobilität auf der Oberfläche schon bei Zimmertemperatur gelöscht. Im Naphthalin/Al_2O_3-System hängt die Besetzung des Tripletts stark von der Lewis-Acidität der Oberfläche ab. Im Anthracen/Al_2O_3-System beobachtet man nur noch Fluoreszenz mit einer Ausbeute nahe eins.
Bei den Halbleitern ZnO und TiO_2 werden die angeregten Zustände der Adsorbate hauptsächlich durch die Bildung von separierten Radikal-Ionen strahlungslos desaktiviert.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. D. Oelkrug

möchte ich sehr herzlich für seine allzeit tätige Unterstützung und fördernde Zusammenarbeit danken.

Ein Teil dieser Arbeit wurde an der University of East Anglia, Norwich, Großbritannien, angefertigt. I wish to thank Professor Dr. F. Wilkinson for his hospitality and guidance during my stay in Britain.

Motto: PATIENCE AND A SNARE
CATCH MANY A HARE

(englische Weisheit)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548921_0067

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Allgemeine Grundlagen der Elektronenzustände von Molekülkomplexen	3
II.1. Grund- und Anregungszustände von molekularen EDA-Komplexen	3
II.2. Singlettzustände und Fluoreszenz	4
II.3. Triplettzustände und Phosphoreszenz	6
III. Eigenschaften der verwendeten Oberflächen	9
III.1. γ-Aluminiumoxid	9
III.2. β-Galliumoxid	10
III.3. SiO_2-Al_2O_3 Mischoxid	10
III.4. TiO_2-Anatas	11
III.5. Zinkoxid	12
IV. EDA-Wechselwirkung chemisorbierter Aromaten auf Metalloxiden	13
V. Experimentelles	16
V.1. Verwendete Substanzen	16
V.1.1. Adsorptive	16
V.1.2. Adsorbentien	16
V.1.3. Lösungsmittel	17
V.2. Adsorptionstechnik	17
V.2.1. Adsorption aus der Gasphase (HV)	17
V.2.2. Adsorption aus flüssiger Phase (LP)	18

Seite

VI. Apparatives 20

VI.1. Reflexionsspektren 20
VI.2. Emissions- und Anregungsspektren 20
VI.3. Messung der Fluoreszenzabklingkurven 21
VI.4. Messung der Phosphoreszenzabklingkurven 21
VI.5. Bestimmung der Quantenausbeuten 22
VI.6. Entwicklung eines Triplett-Triplett-Absorptionsspektrometers zur Untersuchung von stark streuenden Proben 23
VI.6.1. Spektrometer 23
VI.6.2. Analyse der Triplett-Triplett-Absorptions-Abklingfunktion für streuende Adsorbate 26

VII. Meßergebnisse und Diskussion 30

VII.1. Experimentelle Bestimmung und Zuordnung der Banden 30
VII.2. Absorptions- und Emissionseigenschaften der Adsorbate 31
VII.2.1. Phenanthren 31
VII.2.2. Naphthalin 34
VII.2.3. Anthracen 39
VII.2.3.1. Anthracen auf γ-Al_2O_3 39
VII.2.3.2. Anthracen auf β-Ga_2O_3, TiO_2 und ZnO 41
VII.2.3.3. Anthracenderivate auf Al_2O_3 43
VII.2.4. Pyren 44
VII.3. Triplett-Triplett-Absorptionsspektren 52
VII.3.1. Naphthalin 52
VII.3.2. Biphenyl 53
VII.3.3. Pyren 56
VII.3.4. Triphenylen 58
VII.3.5. Phenanthren 58
VII.3.6. Zuordnung der höheren Triplettzustände 61

VIII. Interpretation der Desaktivierung mit den Bändermodell der Festkörper 62

Seite

VIII. Interpretation der Desaktivierung mit dem Bändermodell der Festkörper 62

VIII.1. Metalloxide mit großem ΔE_H zwischen Leitungsband und Valenzband 63

VIII.2. Metalloxide mit kleiner Energiedifferenz ΔE_H zwischen Valenzband und Leitungsband 64

IX. Diskussion der Ergebnisse mit Hilfe der Fluoreszenzkinetik 68

X. Literaturverzeichnis 71

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Wechselwirkungen von Molekülen mit Oberflächen werden in der Chemie und Physik schon seit längerem intensiv untersucht. Jedoch wurde erst in jüngster Zeit den Veränderungen der Adsorbatzuständen bei Bestrahlung mit Licht Beachtung geschenkt, insbesondere auf den Gebieten der heterogenen Photokatalyse und heterogenen Photosynthese (1), photogalvanischen Zellen (2,3), Photosensibilisierung in der Photographie (4) und auch in biologischen Vorgängen(5). Überraschenderweise wurde bei diesen Untersuchungen nur zu einem geringen Teil auf die Veränderung der elektronischen Struktur der Moleküle bei der Adsorption auf die Oberfläche eingegangen. Dies führte oft zu Fehlinterpretationen.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, gerade diese Veränderungen der elektronischen Struktur zu beschreiben und ihre Bedeutung bezüglich der Desaktivierung von angeregten Adsorbatzuständen zu interpretieren. Als Probenmoleküle wurden die stabilen aromatischen Kohlenwasserstoffe verwendet und als Adsorbens diente insbesondere Aluminiumoxid. Aluminiumoxid besitzt insofern eine große Bedeutung als es nicht nur alleine als Katalysator eingesetzt wird, sondern auch für die meisten Übergangsmetallkatalysatoren als Träger fungiert. Des weiteren lassen sich durch Variation der Ausheiztemperaturen die Eigenschaften gezielt verändern.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur der Adsorbate eignet sich vor allem die klassische Reflexionsspektroskopie. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, nicht sehr selektiv zu sein. Aus diesem Grunde wurde als Hauptuntersuchungsmethode bzw. als Ergänzung zur Reflexionsspektroskopie die Lumineszenzspektroskopie eingesetzt. Mit ihrer Hilfe lassen

sich besonders die Produkte nicht einheitlich verlaufender Adsorptionsreaktionen zuverlässig auseinanderhalten. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die hohe Empfindlichkeit, die es erlaubt, Bedeckungen von nur 10^{-6} Monolagen zu untersuchen. Außerdem können die Adsorbate durch ihre Emissionskinetik charakterisiert werden. Insbesondere ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten der strahlenden und strahlungslosen Desaktivierung der angeregten Adsorbate sehr stark schon bei wenig unterschiedlichen Umgebungen. Dies soll an einigen Beispielen demonstriert werden.

Höher angeregte Triplettzustände von Molekülen lassen sich mit Hilfe der Triplett-Triplett-Absorptionsspektroskopie bestimmen. Da mit konventionellen Spektrometern nur durchsichtige Lösungen vermessen werden können, wurde eine neue Apparatur zur Messung der Triplett-Triplett-Absorption von pulverförmigen Substanzen in Reflexion entwickelt. Damit war es zum ersten Mal möglich, auch höher angeregte Triplettzustände von adsorbierten Molekülen auf Metalloxiden zu charakterisieren.

Die Kombination der erwähnten spektroskopischen Methoden ermöglichte es, detaillierte Informationen über die Elektronenzustände von adsorbierten Aromaten auf Aluminiumoxid und über deren Desaktivierung zu erlangen (6 - 13). Neben dem Al_2O_3 wurden auch einige Modellsubstanzen auf andere Metalloxide wie SiO_2-Al_2O_3, TiO_2, Ga_2O_3 und ZnO adsorbiert.

II. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN DER ELEKTRONENZUSTÄNDE VON MOLEKÜLKOMPLEXEN

Im folgenden soll kurz auf die theoretischen Grundlagen der Bildung von molekularen Komplexen eingegangen werden. Die Assoziation von gleich- oder verschiedenartigen Molekülen im angeregten Zustand kann zur Bildung von Excimeren (excited dimers) (14) und Exciplexen (excited complexes) (15, 16) führen. In den ersten Arbeiten über die Chemisorption von Aromaten auf Metalloxidoberflächen (7, 8) wurden die erhaltenen Oberflächenkomplexe als Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplex) identifiziert. Dadurch läßt sich eine Analogie zu den Ergebnissen bei molekularen EDA-Komplexen (17) herstellen. Aus diesem Grund sollen hier einige theoretische Grundlagen der EDA-Wechselwirkung besprochen werden.

II.1. Grund- und Anregungszustände von molekularen EDA-Komplexen

Nach Mulliken (18, 19) können die Grund- und Anregungszustände von EDA-Komplexen quantenmechanisch durch die Linearkombination der Wellenfunktionen der no-bond-(DA)-Struktur und der Ladungsübertragungs-(D^+A^-)-Struktur (dativ-bond) beschrieben werden. In typischen molekularen Komplexen wird die Grundzustandsfunktion ($^1\Psi_N$) hauptsächlich durch die no-bond-Funktion erhalten und der 1. angeregte Zustand ($^1\Psi_{E1}$) hauptsächlich durch die Ladungsübertragungs-(CT)-Funktion.
In einer detaillierten Betrachtung müssen jedoch auch noch

höher angeregte CT-Zustände $(D^+A^-)^*$ und auch lokal angeregte (LE) Zustände (D^*A) bzw. (DA^*) berücksichtigt werden.
Damit ergibt sich:

$$^1\Psi_N = a \cdot {}^1\Psi_n + \sum_i b_i \cdot {}^1\Psi_{CT_i} + \sum_k c_k \cdot {}^1\Psi_{LED_k} + \sum_l d_l \cdot {}^1\Psi_{LEA_l} \qquad \text{(II.1)}$$

$$^1\Psi_E = a^* \cdot {}^1\Psi_n + \sum_i b_i^* \cdot {}^1\Psi_{CT_i} + \sum_k c_k^* \cdot {}^1\Psi_{LED_k} + \sum_l d_l^* \cdot {}^1\Psi_{LEA_l} \qquad \text{(II.2)}$$

Dabei bedeutet:
$^1\Psi_n$ = Wellenfunktion der no-bond-Struktur
$^1\Psi_{CT}$ = Wellenfunktion des i-ten CT-Zustands in nullter Näherung
$^1\Psi_{LED}$ bzw. $^1\Psi_{LEA}$ = Wellenfunktion der k-ten bzw. l-ten lokalen Anregung des Donors bzw. Akzeptors in nullter Näherung

Mit Hilfe dieser Wellenfunktionen lassen sich die Absorptions- und Emissionseigenschaften des Komplexes ableiten (17 - 19).

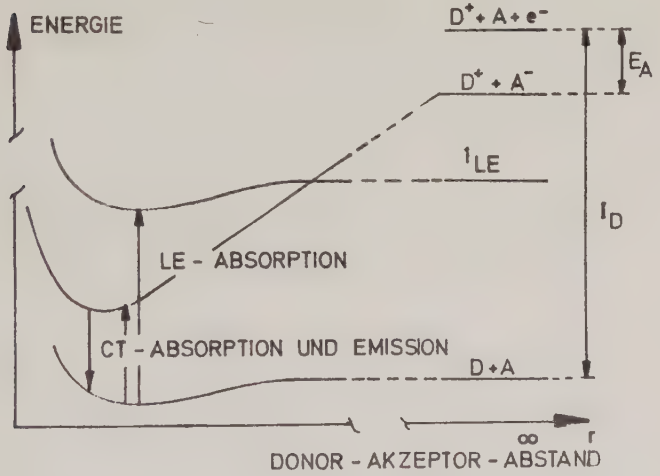
II.2. Singlettzustände und Fluoreszenz

Bei der Mehrzahl der Molekülkomplexe gilt folgende energetische Reihenfolge:

$$^1E_N < {}^1E_{CT} < {}^1E_{LE}$$

wobei: ^1E_N = Energie des Grundzustands
$^1E_{CT}$ = Energie des 1. Singlett-CT-Zustands
$^1E_{LE}$ = Energie des 1. Singlett-LE-Zustands

In Abbildung II.1 ist diese Reihenfolge unter Berücksichtigung des Abstands zwischen Donor (D) und Akzeptor (A) dargestellt.



I_D = Ionisationspotential des Donors
E_A = Elektronenaffinität des Akzeptors

Abb. II.1 Schematische Darstellung der relativen Lagen der Singlett-Energieniveaus von EDA-Komplexen

Der EDA-Komplex wird in den sogenannten CT-Franck-Condon-Zustand angeregt $(D^{\delta+} A^{\delta-})^*$ und besitzt noch die gleiche geometrische Struktur wie im Grundzustand. Unter Energieverlust und Ladungsübertragung geht der Komplex in die Gleichgewichtsstruktur (D^+A^-) über. Folgende Emissionscharakteristika können abgeleitet werden:

a) Man beobachtet breite Absorptions- und Emissionsbanden zusätzlich zu den Banden der LE- Zustände. Die Spiegelsymmetrie zwischen Absorption und Emission ist bei der Mehrzahl der Molekülkomplexe erfüllt.

b) Es tritt eine große Stokes'sche Verschiebung zwischen Anregungs- und Emissionsbande auf.

c) Die Energie des CT-Übergangs $h\nu_{CT}$ hängt linear mit E_A und I_D zusammen. Nach Mulliken gilt in grober Näherung

$$h \cdot \nu_{CT} = I_D - E_A + C \qquad \text{(II.3)}$$

(wobei in der Konstanten C die Abstände zwischen den Molekülen sowie Coulomb-Kräfte mit eingehen)

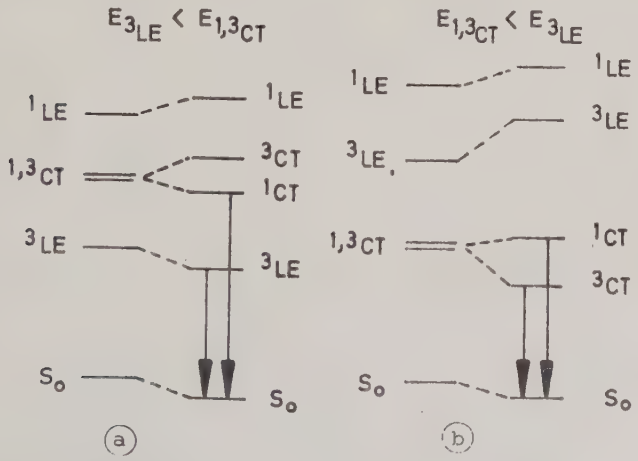
Höhere Singlett-Zustände können durch Singlett-Singlett-Absorption bestimmt werden. Dabei wurden meistens neben den LE-Banden auch noch Banden des Donorkations und Akzeptoranions gefunden (17).

II.3. Triplettzustände und Phosphoreszenz

Die Energie des Triplett- und Singlett-CT-Zustands ist in nullter Näherung gleich. Durch Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Zuständen können sich jedoch die relativen energetischen Lagen zueinander verschie-

ben. So ist nach der Valence-Bond-Theorie (Mulliken, McGlynn und Eyring (20 - 22)) der CT-Triplettzustand energetisch höher als der Singlett-CT-Zustand, wenn nur die Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO berücksichtigt wird. (Anmerkung: Nach der MO-Theorie (23,24) ist genau das Gegenteil zutreffend.)

Durch Wechselwirkung des ^1CT mit dem Grundzustand wird jedoch der ^1CT energetisch angehoben. Damit wird ^1CT energetisch dem ^3CT ähnlich (23) oder auch etwas höher (24). Falls CT und LE-Zustände energetisch sehr ähnlich sind, müssen auch deren Wechselwirkungen berücksichtigt werden (23 - 26). Damit hängt die energetische Reihenfolge der einzelnen Zustände sehr stark von den relativen energetischen Lagen der einzelnen Terme ab. Diese werden durch das Ionisationspotential des Donors, die Elektronenaffinität des Akzeptors und die Stärke der intermolekularen Wechselwirkung bestimmt.



CT-Fluoreszenz
LE-Phosphoreszenz
schwach rotverschoben

CT-Fluoreszenz
CT-Phosphoreszenz
stark rotverschoben

Abb.II.2 Verschiebung der Energieniveaus durch Wechselwirkung von CT- und LE-Zuständen

Es ist äußerst schwierig, exakte Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung und damit über die Reihenfolge der Zustände zu machen. Abbildung II.2 versucht, in einem sehr vereinfachten Schema die häufigsten Fälle der CT-Komplexe zu veranschaulichen.

In der Mehrzahl der bisher untersuchten Molekülkomplexe ist Fall (a) erfüllt (17). Man beobachtet demzufolge eine breite CT-Fluoreszenz und eine gegenüber dem freien Molekül in Lösung nur schwach rotverschobene Phosphoreszenz. Bei den Komplexen des Tetracyanobenzols mit Mesitylen und Hexamethylbenzol (23) tritt eine stark rotverschobene Phosphoreszenz auf. Dies entspricht also Fall (b). Die lineare Abhängigkeit der Lage der Phosphoreszenzemission von dem Ionisationspotential des Donors dient als ein weiteres Merkmal für das Vorliegen einer CT-Phosphoreszenz.

III. EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN OBERFLÄCHEN

III.1. γ-Aluminiumoxid (27, 28)

γ-Aluminiumoxid besitzt ein kubisches Kristallgitter, in dem der Sauerstoff die kubisch dichteste Kugelpakkung bildet und die Al-Ionen wie in einem defekten Spinell die Tetraeder- (Td-) und Oktaeder- (Oh-) Lücken besetzen. Da Wasser teilweise auf der Oberfläche chemisorbiert ist, besitzt die Oberfläche Brönsted-Zentren (29). Bei den üblich angewendeten Modellen (28) der Al_2O_3-Oberfläche werden insbesondere niederzählige Schichten (111, 110, 100) berücksichtigt. Diese Oberflächen besitzen 5 verschiedenartig gebundene OH-Gruppen, die sich durch ihre Koordinationszahl und ihre elektrische Nettoladung unterscheiden. Katalytisch aktive Zentren an diesen Oberflächen sind positiv und negativ geladene Defektzentren. Hochgeladene Defektzentren entstehen durch Ausheizen des Pulvers, d.h. Desorption von physisorbiertem und chemisorbiertem Wasser bei der Temperatur T_a. Dabei entstehen koordinativ ungesättigte (CUS) Al^{+++}-Kationen. Da diese Defektstellen nicht ihre volle Koordination erhalten, fungieren sie als Lewis-Zentren. Zu jeder Kation-Fehlstelle bildet sich ebenso eine Anionfehlstelle im Sauerstoffgitter. Basische OH-Gruppen auf der Oberfläche können auch als Elektronendonatoren fungieren. Kooperative Wechselwirkungen zwischen den basischen und sauren Zentren spielen oft eine wesentliche Rolle bei vielen katalytischen Reaktionen (28).

III.2. β-Galliumoxid

β-Ga_2O_3 entsteht durch Glühen von α-Ga_2O_3 (Korund-Typ) bei 650° C. Im wesentlichen ähnelt die Struktur der von Aluminiumoxid. Der signifikante Unterschied zum Al_2O_3 besteht darin, daß die Ga-Atome an der Oberfläche stärker exponiert sind als im Falle des Al_2O_3 (30). Zusätzlich sind die Ga-Atome wegen des größeren Ionenradius leichter polarisierbar. Die Oberflächenacidität, gemessen durch Adsorption von NH_3, ist geringer als im Falle von γ-Al_2O_3 jedoch größer als von TiO_2 (31, 32). Diese geringere Lewisacidität kann zu größerer Mobilität der adsorbierten Substanzen führen, was insbesondere hinsichtlich der strahlungslosen Desaktivierung von angeregten Zuständen von Bedeutung sein kann.

III.3. SiO_2-Al_2O_3 Mischoxid

SiO_2-Al_2O_3 wird im allgemeinen durch eine Reaktion von wasserhaltigem Al_2O_3 oder einem Aluminiumsalz mit Silicagel in wässriger Suspension hergestellt. Bei dieser Reaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten des Einbaus von Al-Atomen in das Silicagel-Gitter. Aus diesem Grunde sind die Eigenschaften dieses Mischkatalysators extrem stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. Im Vergleich zum Al_2O_3 besitzt das Mischoxid starke Brönsted-Acidität (1, 29, 33). Lewis-saure Zentren werden durch verschiedene Verbrückungen von Al-OH-Gruppen mit Si-OH-Gruppen gebildet. Dadurch entstehen insgesamt drei verschiedenartige sehr gespannte Brücken (34): α-Zentren, in denen die Al-Ionen stark exponiert sind, β-Zentren, die den α-Zentren sehr ähnlich sind jedoch geringere

Lewis-Acidität aufweisen und sogenannte δ-Zentren mit Si-O-Al-OH-Gruppen. Die δ-Zentren sind auch noch bei Ausheiztemperaturen von über 800° C vorhanden. Durch die Gespanntheit der Td-koordinierten Al-Brücken in den α-Zentren ist die Elektronenaffinität des Mischoxids so groß, daß aromatische Kohlenwasserstoffe schon in ihrem Grundzustand ionisiert werden können.

III.4. TiO_2-Anatas

Im Anatas liegen Oh-Schichten von Sauerstoff vor, wobei diese Oktaeder innerhalb einer Schicht über ihre Ecken miteinander verbunden sind. Durch die eingelagerten Ti-Ionen wird die oktaedrische Koordination etwas verzerrt.
Der signifikante Unterschied zu den bisher genannten Oxiden liegt nun darin, daß die Energiedifferenz ΔE_H zwischen Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) relativ gering ist. Aus diesem Grund wird TiO_2 im Gegensatz zu Al_2O_3 auch als Halbleiter eingesetzt. Die geringe Energiedifferenz zwischen LB und VB hat weitreichende Konsequenzen hinsichtlich der Möglichkeiten der Desaktivierung von angeregten Zuständen (35).

Die TiO_2-Oberfläche ist zu etwa 40% hydroxyliert. Durch Abspaltung von OH-Ionen an Ti^{4+}-Zentren kann Lewis-Acidität auftreten. Bei Ausheiztemperaturen von $T_a < 400^\circ$ C zeigt TiO_2 nur schwache Brönsted-Acidität. Bei $T_a > 400^\circ$ C entstehen Ti^{3+}-Zentren und auch Ti^{2+}-Zentren. Diese Zentren können als Elektronendonatoren fungieren. Das Auftreten dieser Zentren steht auch im Zusammenhang mit einer wesentlich erhöhten Brönsted-Acidität des Katalysators (35 - 37).

III.5. Zinkoxid

ZnO ist ebenso wie TiO_2 ein n-Typ Halbleiter, jedoch zeigt ZnO keine Brönsted-Acidität mehr. Auch konnte bisher keine Lewis-Acidität bestimmt werden. Dagegen besitzt ZnO stark elektronenspendende Eigenschaften (38).
Schon bei relativ geringen Ausheiztemperaturen entsteht ein Gleichgewicht zwischen Zn (atomar) und Sauerstoff (atomar)

$$Zn^{2+} + O^{2-} \rightleftharpoons Zn_i + 1/2\ O_2$$

Zn_i = Zn auf Zwischengitterplätzen

Arbeitet man im Vakuum, so wird dieses Gleichgewicht nach rechts verschoben, wobei ein Defektgitter entsteht. Die überschüssigen Zn-Atome werden an der Oberfläche adsorbiert und können schon bei Zimmertemperatur ionisiert werden.

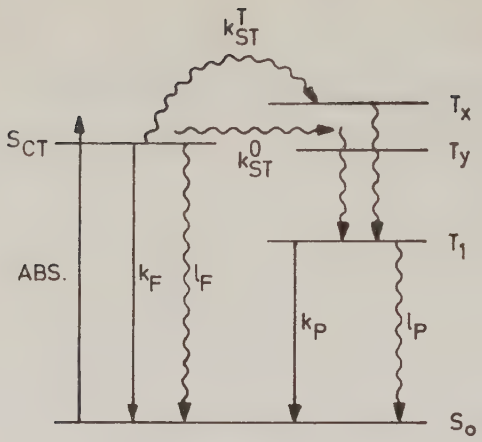
$$Zn_i \rightleftharpoons Zn_i^+ + e^-$$

Durch diese Ionisation wird das ZnO leitend und zwar umso mehr je mehr Zn-Atome auf Zwischengitterplätzen gebildet werden (39).

IV. EDA-WECHSELWIRKUNG CHEMISORBIERTER AROMATEN AUF METALLOXIDEN

Adsorbiert man einen aromatischen Kohlenwasserstoff auf ein nicht vorbehandeltes Al_2O_3, so können nur physisorbierte Moleküle (Phy) beobachtet werden (6,7). Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Phy sind ähnlich denen des freien Moleküls in n-Hexan, jedoch ist der O - O - Übergang der Fluoreszenz (S_1) um 50 - 500 cm^{-1} rotverschoben. Wird die Oberfläche bei einer Temperatur $T_a > 150^o$ C ausgeheizt, so entstehen Lewis-acide Zentren. Adsorbiert man ein aromatisches Molekül auf diese Zentren, so bildet sich ein EDA-Komplex (6, 7, 10). Wegen der Chemisorption kann sowohl eine neue CT-Absorptions- bzw. Anregungsbande (Ex) als auch eine neue CT-Emissionsbande (Em) gefunden werden (6 - 10). Der O - O - Übergang dieses Fluoreszenz-CT-Zustands (S_{CT}) hängt linear mit dem Ionisationspotential des Donors zusammen (10).
Viele chemisorbierte aromatische Moleküle phosphoreszieren auf Al_2O_3 (7, 8, 11, 40). Die Phosphoreszenz (T_1) ist um etwa 1000 cm^{-1} gegenüber der Phosphoreszenz in EPA bei 77 K rotverschoben. Damit entspricht die energetische Reihenfolge der Singlett- und Triplett-Zustände der chemisorbierten Aromaten dem Fall (a) in Abb. II.2.

Die Elektronenzustände und Übergangshäufigkeiten der adsorbierten Aromaten sollen durch folgende Symbole wie in Abb. IV.1 gezeigt, charakterisiert werden.



k_F = Übergangshäufigkeit für die Fluoreszenz

l_F = " für die Fluoreszenzlöschung

k_P = " für die Phosphoreszenz

l_P = " für die Phosphoreszenzlöschung

k_{ST}^{O} = Intersystem-crossing, temperaturunabhängig

k_{ST}^{T} = Intersystem-crossing, temperaturabhängig

Abb.IV.1 Modifiziertes Jablonski-Termschema

Damit lassen sich folgende Größen definieren:

Fluoreszenzlebensdauer $$\tau_F = \frac{1}{k_F+l_F+k_{ST}} \qquad (IV.1)$$

Phosphoreszenzlebensdauer $$\tau_P = \frac{1}{k_P+l_P} \qquad (IV.2)$$

Fluoreszenzquantenausbeute $$\eta_F = \frac{k_F}{k_F+l_F+k_{ST}} \qquad (IV.3)$$

Phosphoreszenzquantenausbeute $\eta_P = \frac{k_{SI}}{k_F+l_F+k_{ST}} \cdot \frac{\cdot P}{k_P+l_P}$

$= k_{ST} \cdot \tau_F \cdot k_P \cdot \tau_P$ (IV.4)

Werden die strahlungslosen Prozesse null, wird τ_F und τ_P zur natürlichen Lebensdauer τ_F^o und τ_P^o.

Der Singlettzustand kann durch direktes intersystem- crossing in den Triplettzustand (T_y) mit k_{ST}^o desaktiviert werden. Durch thermische Aktivierung können auch höhere Schwingungsniveaus des S_1 bzw. S_{CT} besetzt werden, von denen aus isoenergetische Übergänge mit der Geschwindigkeitskonstante k_{ST}^T in einen Triplettzustand (T_x) erfolgen. Damit ergibt sich für k_{ST} (41,42)

$$k_{ST} = k_{ST}^o + k_{ST}^T \cdot \exp.\left(-\frac{E_a}{k\,T}\right) \qquad \text{(IV.5)}$$

wobei k_{ST}^o die temperaturunabhängige strahlungslose Desaktivierungskonstante in den Triplettzustand T_y, k_{ST}^T die Konstante der temperaturabhängigen Desaktivierung über T_x darstellt. Die Aktivierungsenergie ist E_a und k die Boltzmannkonstante. Bei den bisher untersuchten Beispielen der chemisorbierten Aromaten ist bis auf eine Ausnahme (s. Naphthalin) keine Temperaturabhängigkeit der Triplettbesetzung bemerkbar. Damit wird k_{ST}^T vernachlässigbar. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{ST} der Adsorbate wurden mit der Näherung l_F=O berechnet (8).

V. EXPERIMENTELLES

V.1. Verwendete Substanzen

V.1.1. Adsorptive

Naphthalin, Pyren, Phenanthren, Biphenyl und Triphenylen (Firma Merck) wurden zonengereinigt und ohne weitere Vorbehandlung zur Adsorption eingesetzt. Für einige Versuche wurde Phenanthren durch Reinigung nach (43) vollständig von Anthracen befreit. Anthracen (Firma Merck, p.a.), geeignet als Scintillationsstandard, wurde nicht weiter vorbehandelt. Die Anthracenderivate wurden je nach Bedarf durch Sublimation oder Umkristallisation in Äthanol (Uvasol, absolut) gereinigt.

V.1.2. Adsorbentien

Als Adsorbens diente Al_2O_3 mit einer spezifischen Oberfläche von 98 m^2 (neutral, Aktivitätsstufe I) von der Firma Merck. Auf Anfrage wurde die Struktur mit γ-Al_2O_3 identisch angegeben. Fluid Cracking-Catalyst (SiO_2-Al_2O_3) HA-LPV mit SiO_2/Al_2O_3 = 3/1 wurde von der Firma Akzo-Chemie bezogen. Weitere Adsorbentien waren β-Ga_2O_3 (99.99% Firma Roth), sowie ZnO und TiO_2 (Anatas) beide von Firma Merck. Für einige Versuche wurden zusätzlich noch γ-Tonerde-Al_2O_3 (Fa. Merck) und α-Al_2O_3 (Fa. Fluka) benützt.

V.1.3. Lösungsmittel

Als Lösungsmittel zur Adsorption diente ausnahmslos n-Hexan, Uvasol (Firma Merck), das mit $LiAlH_4$ in der unten beschriebenen Apparatur für vier Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend unter kontinuierlichem Ar- oder N_2-Strom über eine Kolonne destilliert wurde. Durch diese Arbeitsweise wurde das n-Hexan sowohl wasserfrei als auch mit N_2 bzw. Ar gesättigt.

V.2. Adsorptionstechnik

V.2.1. Adsorption aus der Gasphase (HV)

Das Verfahren zur Adsorption aus der Gasphase wurde ausführlich von Erbse (44) beschrieben. Das Adsorbens wird ca. drei Tage im Hochvakuum ausgeheizt bis man einen Enddruck von ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$ Torr erreicht. Danach wird die Apparatur bei laufender Pumpe und noch beheiztem Adsorbens abgeschmolzen. Der Adsorptionsvorgang wird nach Zerschlagen einer Ampulle, in der sich der Aromat befindet, eingeleitet. Im Falle der Naphthalinprobe ist der Aromat innerhalb von 30 Minuten sublimiert, im Falle von Pyren, Phenanthren und Anthracen wird die Sublimation durch eine erhöhte Temperatur (ca. 80 - 100° C) beschleunigt. Für die Sublimation der Anthracenderivate wurden Temperaturen von 150° C (9,- und 9,10 Dimethylantracen) angewendet im speziellen Fall des 9,10 Diphenylanthracens bis zu 300° C. Dies hatte jedoch teilweise irreversible chemische Reaktionen zur Folge. Typisch wurden 0,2 - 0,8 mg Aromat/Gramm Adsorbens eingesetzt.

V.2.2. Adsorption aus flüssiger Phase (LP)

Zur Adsorption aus flüssiger Phase wurde eine Schutzgasapparatur ähnlich der von Schlenk (45) und Herzog (46) aufgebaut. Diese Schutzgasapparatur erlaubt es, Gase wasserfrei und sauerstofffrei (bis $< 10^{-6}$%) herzustellen. Sie ist schematisch in Abb. V.1. dargestellt.

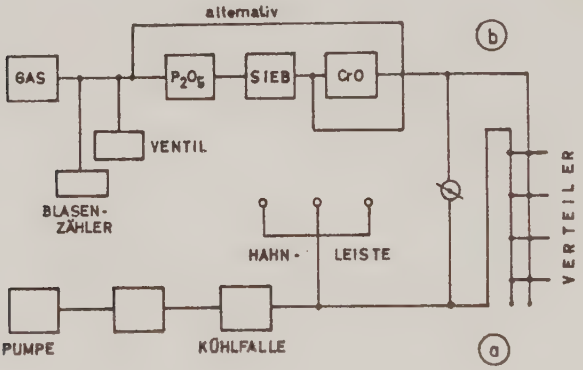


Abb. V.1 Schutzgasapparatur

Die Apparatur besteht aus zwei Teilen: a) Vakuumteil und b) Schutzgasteil. Kernstück des Schutzgasteils ist der CrO-Sauerstoffabsorber, der nach Vorschrift (47) hergestellt wurde. Sauerstofffreie Adsorptionsküvetten werden in der Regel schon durch 3 - 5 Entgasungs-Begasungs-Zyklen mit dem gereinigten Gas erhalten. Als Schutzgas wurde 3-Ring-Stickstoff oder Argon (99,99%) verwendet.

Zur Adsorption aus Lösung wird folgende Prozedur vorgenommen: Alle Kolben, Küvetten etc. werden zuerst durch Entgasungs-Begasungs-Zyklen mit Schutzgas gefüllt und damit sauerstofffrei gemacht. Das Adsorbens wird dann für 6 Stunden bei ca. 0,1 Torr und der angegebenen

Temperatur aktiviert. Unter ständigem Schutzgasstrom kühlt das Metalloxid langsam ab. Eine entsprechende Menge Adsoptiv wird in n-Hexan, das zuvor mit $LiAlH_4$ getrocknet und mit Schutzgas gesättigt wurde, gelöst und anschließend auf das Adsorbens aufgebracht. Danach wird die Probe entweder sofort vermessen oder im Vakuum das Lösungsmittel wieder abgedampft, um anschließend das Pulver alleine vermessen zu können.

VI. APPARATIVES

VI.1. Reflexionsspektren

Die Reflexionsspektren wurden mit einem Reflexionsspektrometer Cary 14 R (Applied Physics Corporation, USA) mit einer Auflösung von besser als 1.0 Å im UV und VIS gemessen. Als Vergleichsstandard diente $BaSO_4$.

VI.2. Emissions- und Anregungsspektren

Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren wurden mit einem modifizierten Zeiss-Spektralfluorimeter mit einer 450 W Xenonhochdrucklampe XBO und zwei Doppelmonochromatoren MM 12 gemessen. Der Emissionsmonochromator war mit einem Photomultiplier RCA 7265 (S-20-Kathode) verbunden. Die Photoströme wurden mit einem Keithley Picammeter 417 gemessen und auf einen Kompensationsschreiber übertragen. Die so erhaltenen Spektren wurden nach Lippert (48) korrigiert.
Zur Aufnahme der Anregungsspektren wurde der Doppelmonochromator im Analysatorteil auf eine Bande des Lumineszenzspektrums eingestellt und die Wellenlänge des Erregerlichts variiert. Diese Spektren wurden wegen der nicht gleichmäßigen Lampenintensität über den gemessenen Bereich entsprechend korrigiert.

VI.3. Messung der Fluoreszenzabklingkurven

Die Fluoreszenzabklingkurven wurden nach der Einzelphotonenzählmeßmethode (Single-Photon-Counting = SPC) aufgenommen. Die Apparatur (Fluoreszenzspektrometer 9200 der Firma Ortec) ist im Detail in (49) beschrieben. Die Emission wird mit einem Nanosecond-Light-Pulser (Firma Ortec) angeregt. Um pulse-pile-up zu vermeiden, wurden nur ca. 1 - 3% der Anregungspulse (ca. 20 000 sec^{-1}) zur Registrierung verwendet. Zur spektralen Zerlegung des Fluoreszenzlichts diente ein Monochromator, Spex 1302, als Photomultiplier ein Peltiergekühlter Photomultiplier RCA C 31034 (Firma Products for Research). Wegen der Kühlung erübrigte sich eine Untergrundkorrektur der relativen Zählraten. Die Fluoreszenzabklingzeit τ_F konnte also direkt aus der Steigung $\ln(I_{rel})$ gegen die Zeit ermittelt werden. Die Daten wurden mit einer Tektronix-Rechenanlage ausgewertet. Ist die Abklingzeit nicht exponentiell, so repräsentieren τ_{min} und τ_{max} die Steigungen an den Extrempunkten der Kurve. Wurde eine Kurve als Funktion von zwei Exponentialfunktionen angeglichen, so ist τ_1 = Kurzzeitkomponente und τ_2 = Langzeitkomponente.

VI.4. Messung der Phosphoreszenzabklingkurven

Die Phosphoreszenzabklingkurven wurden durch Zählung der emittierten Lichtquanten monochromatisch mit einem RCA 7265 Photomultiplier aufgenommen. Die Zahl der Lichtquanten wurde in einem Vielkanalanalysator der Firma Ortec in MCS-mode gespeichert. Typisch wurden ca. 5 - 30 Versuche akkummuliert. Als Anregungsquelle

diente ein photographischer Blitz mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 5 ms und einer spektralen Emission im Bereich zwischen 300 - 380 nm. Lagen längere Abklingzeiten vor, wurde eine kontinuierliche Anregung mit einer Xe-Hochdrucklampe gewählt. Dabei wird nach ca. 8 bis 16 Sekunden Einstrahlzeit das Anregungslicht mit einem Photoverschluß unterbrochen. Die Abklingzeit τ_p wurde aus der Steigung $\ln(I_{rel}$ - Untergrund) gegen die Zeit t errechnet.

VI.5. Bestimmung der Quantenausbeuten

Die Quantenausbeuten η wurden nach dem Verfahren von Oelkrug et al. (50) durch Vergleich mit $MnBr_4(EtN)_2$ bestimmt. Obwohl der absolute Fehler wie bei allen anderen Verfahren relativ hoch ist, liefert es für streuende Proben noch brauchbare Werte. Dies trifft vor allem für Adsorbate mit hohen Quantenausbeuten zu. Proben mit niedrigen Quantenausbeuten wurden durch Vergleich der Flächen der Banden bestimmt. Dabei wurde stets die Fläche einer Probe mit hoher Quantenausbeute mit der Fläche einer Probe mit niedriger Quantenausbeute verglichen. Geringe Unterschiede zwischen einzelnen Proben (z.B. Anthracen/Al_2O_3 bei verschiedenen Ausheiztemperaturen) konnten durch Vergleich der relativen Absorptions- und Emissionseigenschaften eindeutig differenziert werden.

VI.6. Entwicklung eines Triplett-Triplett-Absorptions-Spektrometers zur Untersuchung von stark streuenden Proben (11)

VI.6.1. Spektrometer

Eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Primärschritten in Photochemie und Photophysik stellt die Transientenspektroskopie dar. Durch sie können die Absorption von Zwischenstufen (z.B. Triplettzustände) bzw. Zwischenverbindungen (z.B. Ionen) bestimmt werden. Bisher wurden lediglich transparente Proben von adsorbierten Substanzen untersucht (51). Es stand jedoch kein Apparat zur Verfügung, mit dem Triplett-Triplett-Absorptions-Spektren (TTA-Spektren) von Adsorbaten auf streuenden Substanzen gemessen werden konnten. Deshalb wurde ein einfaches Spektrometer zur Aufnahme der Kinetik und Absorption von Triplettzuständen von adsorbierten Aromaten entwickelt.

Einige Aromaten auf Al_2O_3 sind schon sehr gut untersucht und besitzen lange Phosphoreszenzlebenszeiten (40). Mit diesen Adsorbaten war es möglich, die Methode der TTA von streuenden Substanzen auf ihre Gültigkeit zu untersuchen. Wenn die Phosphoreszenz und die diffuse Reflexion-TTA gleiche Abklingzeiten besitzen, kann die Transientenabsorption dem Triplettzustand zugeordnet werden. Dies ist in Schaubild VI.1 leicht einzusehen. Man erkennt, daß der zeitliche Verlauf der Intensität sowohl der Phosphoreszenz als auch der Absorption nur von der Depopulation des T_1-Zustands abhängt.
Ein Blockdiagramm des Spektrometers ist in Abbildung VI.2 dargestellt.

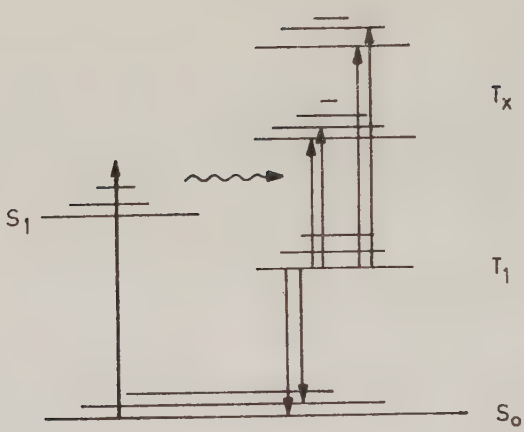


Abb. VI.1 Schematische Darstellung der TTA und Phosphoreszenz

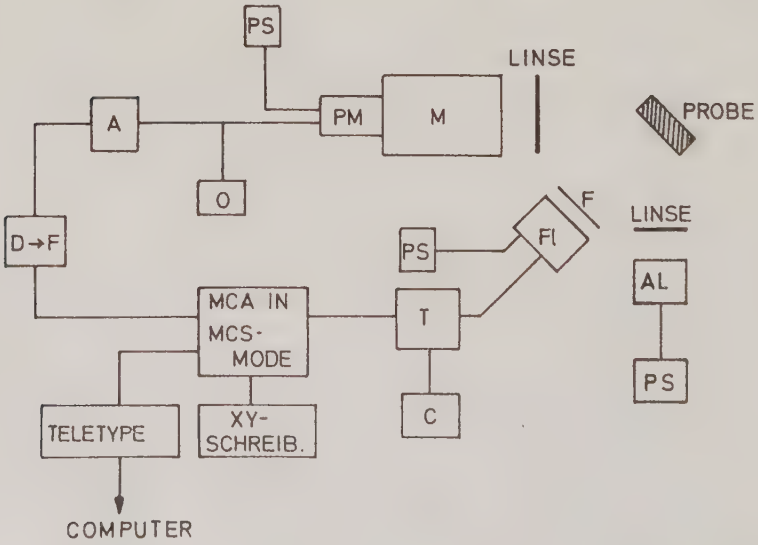


Abb. VI.2 Blockdiagramm des TTA-Spektrometers für streuende Substanzen

Im Blockdiagramm der Abb. VI.2 bedeuten:

A = Verstärker
AL = analysierendes Licht
C = Zähler
D → F = Gleichstrom in Frequenz-Umwandler
F = Filter
FL = Blitzlampe oder Laser
M = Monochromator
O = Offset für den Photomultiplier
PM = Photomultiplier
PS = Hochspannungsversorgung
T = Trigger für Blitz und MCA

Die Probe, die sich in der Adsorptionsküvette befindet, wird kontinuierlich mit dem weißen Licht einer Quarz-Halogenlampe von 60 W bestrahlt. Das diffus reflektierte Licht wird durch eine Linse auf einen Hilger & Watts D 285 Prismenmonochromator (Bandbreite 3 - 9 nm) fokussiert. Für die Aufnahme im UV und sichtbaren Bereich (bis 650 nm) wurde ein EMI 6255 (S-13)-Photomultiplier, für Wellenlängen über 650 nm ein RCA 4832-Photomultiplier benützt. Letzterer konnte auch für Messungen über den gesamten Bereich (330 - 1000 nm) eingesetzt werden. Die Probe wurde mittels eines Laserblitzes angeregt. Dazu wurde ein Nd-Laser der Firma J.K. Laser verwendet, dessen Emission bei 1060 nm durch einen Frequenzvervielfacher auf 265 nm vervierfacht wurde und der eine Halbwertsbreite von 20 ns hatte. Für längere Abklingzeiten war es ausreichend mit einer Xe-Blitzlampe mit einer Halbwertsbreite von ca. 3 ms und 60 J anzuregen. Durch Filter konnte der spektrale Anregungsbereich dieser Lampe auf 300 bis 380 nm begrenzt werden. Die Größe des Transientenabsorptionssignals, das unmittelbar der Blitzanregung folgte, betrug ca. 3 - 10% des diffus reflektierten Lichts (siehe Kapitel VI.6.2.), deshalb wurde ei

Stromoffset benützt. Das Signal wurde entweder in einem Transientenrecorder Datalab D 921 oder in einem Northern 600 Vielkanalanalysator in MCS-mode gespeichert. Im allgemeinen war das Signal/Rausch-Verhältnis ungefähr 10, deshalb wurden für kinetische Untersuchungen 30 bis 80 Messungen akkummuliert. Die Spektren wurden Punkt für Punkt alle 5 nm aufgenommen. Die Fehlerbalken in den Spektren entsprechen der Standardabweichung, die man erhält, wenn die Messungen mehrmals bei der gleichen Wellenlänge durchgeführt werden. Es wurden mehrere Experimente unternommen, um eine mögliche Verfälschung der Meßergebnisse durch irreversible photochemische Umwandlungen auszuschließen. Für hochaktivierte Proben auf γ-Al_2O_3 konnten 600 - 1000 Blitze ohne merkbare Veränderungen angewandt werden, während auf nicht-aktiviertem γ-Al_2O_3 schon nach 5 Blitzen die Probe leicht braun wurde.

VI.6.2. Analyse der Triplett-Triplett-Absorptions Abklingfunktion für streuende Adsorbate

Bei Adsorbaten auf stark lichtstreuenden Metalloxiden muß die Kubelka-Munk-Funktion angewandt werden:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R} \qquad \text{(VI.1)}$$

wobei: R_∞ = Reflexionsgrad einer Schicht, die so dick ist, daß der Untergrund keinen Einfluß hat
K = Absorptionskoeffizient
S = Streukoeffizient

Für $(1 - R_\infty)$ kann auch A (Absorptionsgrad) geschrieben werden, da $(A + R) = 1$ gilt. Für kleine Konzentrationen geht $A \longrightarrow 0$ und damit $(1 - A) \longrightarrow 1$. Dann vereinfacht sich die Kubelka-Munk-Funktion folgendermaßen:

$$A^2 \simeq \text{const} \cdot c_T \qquad \text{(VI.2)}$$

wobei c_T z.B. die Konzentration des Transienten darstellt. Die Abnahme von c_T mit der Zeit wird durch das Zeitgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung beschrieben. Damit ergibt $\ln(1 - R_\infty)$ gegen die Zeit t aufgetragen zwar eine Gerade, jedoch mit doppelter Lebensdauer τ_T des Transienten im Gegensatz zu τ_P.

Zur vollständigen Beschreibung der Kinetik der TTA von streuenden Proben muß noch die Untergrundabsorption berücksichtigt werden. Es ist bekannt, daß selbst der beste Weißstandard MgO ein R_∞ von 0,98 bei 500 nm und R_∞ von 0,95 bei 400 nm hat. Alle anderen weißen Pulver und insbesondere das von uns verwendete γ-Al_2O_3 besitzen R_∞-Werte zwischen 0,85 und 0,95. Aus diesem Grund muß die Untergrundabsorption des Pulvers, die keine zeitabhängige Größe ist, mit berücksichtigt werden. Der Absorptionskoeffizient K_u des Untergrunds ist

$$\frac{K_u}{S} = (1 - R_u)^2/2\, R_u \qquad \text{(VI.3)}$$

Damit ergibt sich für die Gesamtabsorption mit K_T als Transientenabsorptionskoeffizient

$$(1 - R_T)^2/2\, R_T = K_T/S + K_u/S \qquad \text{(VI.4)}$$

Einsetzen von (VI.3) für K_u ergibt

$$(1 - R_T)^2/2\, R_T - (1 - R_u)^2/2\, R_u = K_T/S \sim c_T \qquad \text{(VI.5)}$$

Im Falle von $R_u = 0$ gilt $(1 - R_T)^2 \sim c_T$. Gleichung (VI.5) auf einen Nenner gebracht und umgeformt ergibt:

$$(R_u - R_T)(1 - R_u R_T)/R_T R_u \sim c_T \qquad \text{(VI.6)}$$

Da bei der TTA nur etwa 1 - 10% des eingestrahlten Lichts absorbiert wird, ist $R_u \gg R_T$. Liegt R_u nicht zu nahe bei 1, dann sind die Änderungen von $R_u \cdot R_T$ sehr viel kleiner als die von $(R_u - R_T)$. Damit wird der Term $(1 - R_u \cdot R_T)/R_u \cdot R_T$ zu einer Konstanten und es gilt der proportionale Zusammenhang zwischen R und c_T:

$$(R_u - R_T) = \text{const} \cdot c_T \qquad \text{(VI.7)}$$

Trägt man die experimentell bestimmbare Größe $\ln(A_{rel})$ (siehe Abb. VI.3), die man aus

$$A_{rel} = R_{\text{steady state}} - R_T$$

erhält, gegen die Zeit t auf, so ergibt die aus der Steigung ermittelte Transientenabklingzeit τ_T den gleichen Wert wie die Phosphoreszenzabklingzeit τ_P.

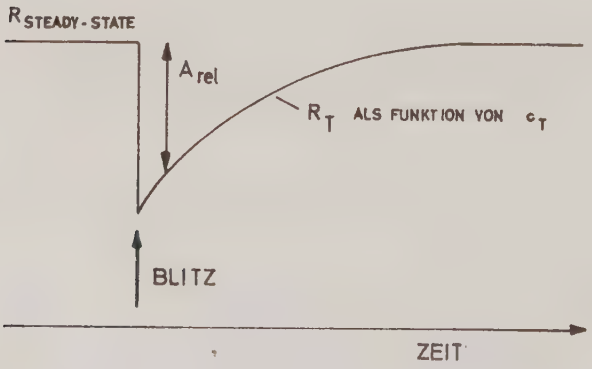


Abb. VI.3 Bestimmung von A_{rel}

Die Beziehung VI.7 ist am Beispiel des Naphthalin/Al_2O_3 Systems demonstriert. Gezeigt ist in Abb. VI.4 sowohl die TTA- als auch die Phosphoreszenzabklingfunktion.

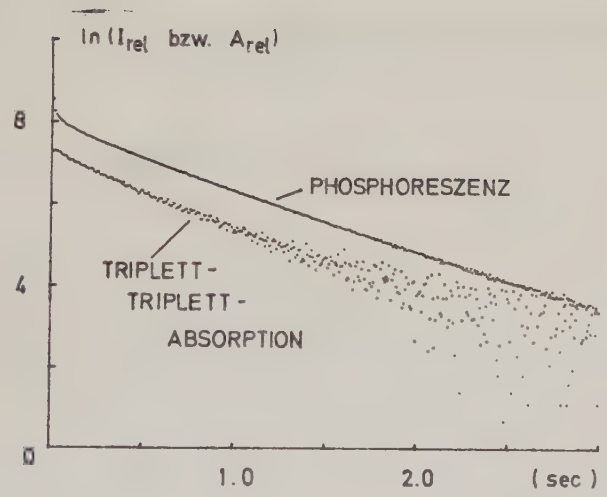


Abb. VI.4 TTA- und Phosphoreszenzabklingfunktion von Naphthalin, chemisorbiert auf γ-Al_2O_3, HV, $T_a = 600^{\circ}$ C, $\tau_T = \tau_P \approx 0{,}7$ s

Wie man erkennen kann, beschreibt die abgeleitete Beziehung VI.7 die experimentellen Ergebnisse sehr gut. Es sind Untersuchungen im Gange, analytische Lösungen für die Differentialgleichungen zu entwickeln (52).

VII. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

VII.1. Experimentelle Bestimmung und Zuordnung der Banden

Die Vielzahl der aktiven Zentren auf einer Oberfläche sind verantwortlich für die verschiedenen gleichzeitig vorhandenen Oberflächenzustände. Diese Zustände unterscheiden sich oft nur graduell und lassen sich deshalb schwer auseinanderhalten. Dies trifft auch für die reflexionsspektroskopischen Untersuchungen zu, wo sich einzelne Absorptionsbanden stark überlappen. Falls die Adsorbate jedoch lumineszieren, so ist es möglich die einzelnen Banden zu differenzieren und zuzuordnen, wenn man die Lumineszenzspektren, die man bei verschiedenen Anregungsfrequenzen erhält, und die Anregungsspektren, die man von den verschiedenen Emissionsbanden erhält, aufnimmt.

Folgende Symbole werden für die Adsorbate benützt:

Ex= Schwerpunkt der ersten Anregungsbande für die Fluoreszenz, die im Falle des Phy aus dem S_1 erfolgt bzw. im Falle der EDA-Komplexe aus S_{CT}, oder
Schwerpunkt der ersten Anregungsbande für die Phosphoreszenz, die aus dem T_1 erfolgt.

Em= Schwerpunkt der Emissionsbanden aus dem S_1, S_{CT} bzw. T_1 Zustand.

Abs= Absorptionsbanden im Reflexionsspektrum

Die O-O-Übergänge der Fluoreszenz wurden für Phy aus dem Übergang der ersten Schwingungsbande, für die EDA-Komplexe durch den Mittelwert aus den Bandenschwerpunkten der Anregung und Emission bestimmt.

VII.2. Absorptions- und Emissionseigenschaften der Adsorbate

VII.2.1. Phenanthren

Phenanthren, das auf aktiviertem Al_2O_3 adsorbiert wurde, zeigt neben einer CT-Fluoreszenz auch noch eine intensive Phosphoreszenz bei Zimmertemperatur (8,40). Besonders bemerkenswert ist, daß diese Phosphoreszenz auch noch bei 200 °C eindeutig zu sehen ist. Damit verhält sich die Phosphoreszenz des adsorbierten Phenanthrens auf Al_2O_3 wie die Phosphoreszenz des Moleküls in einer Polymermatrix. Um den Einfluß der Umgebung auf die Triplettdesaktivierung zu untersuchen, ist es vorteilhaft, Phenanthren auf Grund seiner starken Phosphoreszenz auf ähnliche Oberflächen zu adsorbieren. Eine solche Oberfläche ist SiO_2-Al_2O_3, die neben den α-Zentren auch solche Lewis-Zentren aufweist, die aromatische Kohlenwasserstoffe erst im angeregten Zustand ionisieren.

Das Emissionsspektrum von Phenanthren, das auf SiO_2-Al_2O_3 adsorbiert wurde, zeigt bei Zimmertemperatur eine CT-Fluoreszenz, jedoch keine Phosphoreszenz. Erst wenn die Probe auf 77K abgekühlt wird, ist eine starke, strukturierte Phosphoreszenz zu beobachten. Abb. VII.1. zeigt das Emissionsspektrum von Phenanthrenauf SiO_2-Al_2O_3 bei 77K. Die spektroskopischen Daten mit den Geschwindigkeitskonstanten der Lumineszenz sind in Tabelle VII.1. zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Werte auf Al_2O_3 ebenso mit aufgeführt (7,8,49).

Das Reflexionsspektrum zeigt zusätzlich zu den Absorptionsbanden des EDA-Komplexes auf SiO_2-Al_2O_3 auch noch die Absorptionsbanden des freien Ions (55).

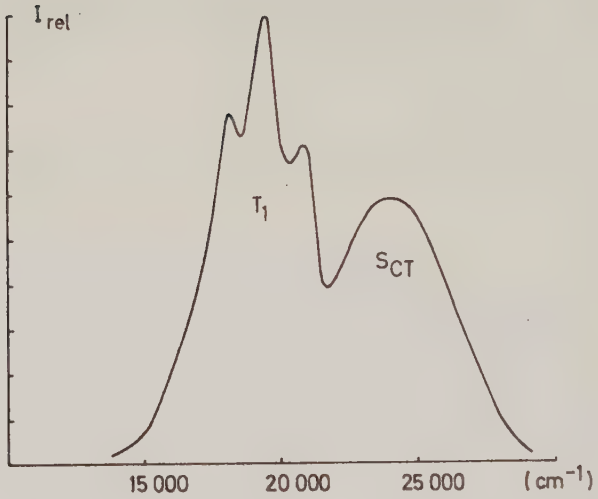


Abb. VII.1. Emissionsspektrum von Phenanthren auf SiO_2-Al_2O_3/Ta=500 °C, Meßtemperatur 77K, HV Anregung bei 28 000 cm^{-1}

Die Adsorption des Moleküls an die weniger aciden Zentren als die α-Zentren des Katalysators führt wie auf Al_2O_3 zur Bildung eines EDA-Komplexes und es entsteht ein S_{CT}-Zustand mit ähnlicher Energie wie der T_2 bzw. T_3 Triplett-Zustand. Damit wird intersystem-crossing im Falle des adsorbierten Phenanthrens äußerst wahrscheinlich. Dies zeigt sich unter anderem durch die hohe Phosphoreszenzquantenausbeute von Phenanthren/Al_2O_3 mit η=0.6 (8). Vergleicht man die Intensität der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Phenanthren/Al_2O_3/Ta=220 °C bei Zimmertemperatur mit einer Probe von Phenanthren/SiO_2-Al_2O_3/Ta=500 °C bei 77K, so ist die Phosphoreszenz des Phenanthrens im Verhältnis zur Fluoreszenz auf dem Crack-Katalysator etwa 2/3 so stark wie die auf Al_2O_3.

Tabelle VII.1. Spektroskopische Daten von Phenanthren chemisorbiert auf Al_2O_3/T_a = 600° C und SiO_2-Al_2O_3/T_a=500°C

	Al_2O_3	SiO_2-Al_2O_3
Ex (cm^{-1})		
S_{CT}	28 600	27 600
T_1	28 600	27 600
Em (cm^{-1})		
S_{CT}	22 400	22 500
T_1 (O-O-Bande)	20 600	20 600 (77 K)
Abs. Ion (cm^{-1})	-	21 000 25 000 23 000
S_{CT} O-O (cm^{-1})	~25 500	~25 500
T_2, T_3^* (cm^{-1})	26 000 28 000	
τ_F (ns) 293 K	3	τ_{min} = 3 τ_{max} = 60
τ_P (s) 293 K	1,2	-
τ_P (s) 77 K	1,8	2,2

*geschätzt nach (53, 54)

So sind wahrscheinlich die Lewis-Zentren auf SiO_2-Al_2O_3, die für die EDA-Wechselwirkung verantwortlich sind, an der Oberfläche weniger stark exponiert als im Al_2O_3. Dies führt bei Zimmertemperatur zu einer erhöhten Mobilität auf der Oberfläche, wodurch die Energie mit einer hohen Wahrscheinlichkeit abgegeben werden kann.

VII.2.2. Naphthalin

Beim Naphthalin/Al_2O_3-System hängt das Verhältnis der CT-Fluoreszenz zur Phosphoreszenz stark von der Lewis-Acidität der Oberfläche ab. Um dies zu demonstrieren, sind in Tabelle VII.2. die spektroskopischen Daten von Naphthalin/Al_2O_3 mit T_a = 300° C und T_a = 600° C aufgeführt (7, 8, 40). Abbildung VII.2 zeigt das Emissionsspektrum von Naphthalin/Al_2O_3 bei T_a = 600° C (40).

Tabelle VII.2. Spektroskopische Daten von Naphthalin/Al_2O_3 bei 77 K (7, 8, 40)

T_a (° C)		300	600
Ex (cm^{-1})	S_{CT}	30 000	
	T_1	30 000	
Em (cm^{-1})	S_{CT}	23 000	
	T_1 (0-0)	20 500	
S_{CT} (cm^{-1}) (0-0)		26 500	
T_2, T_3 (cm^{-1})		~27 000,~29 000	
τ_P (s)		1,05	0,95
η_F		0,24	0,55
η_P		0,2	0,1
K_{ST} (10^7 s)		25	4

Ausführliche spektroskopische Messungen der Phosphoreszenzintensität und Phosphoreszenzabklingzeiten von Naphthalin/Al_2O_3 bei T_a = 600° C haben ergeben (40), daß die Besetzung des Tripletts durch thermische Aktivierung erhöht werden kann. Dies deutet darauf hin, daß der S_{CT}-Zustand unterhalb eines Triplettzustands liegt.

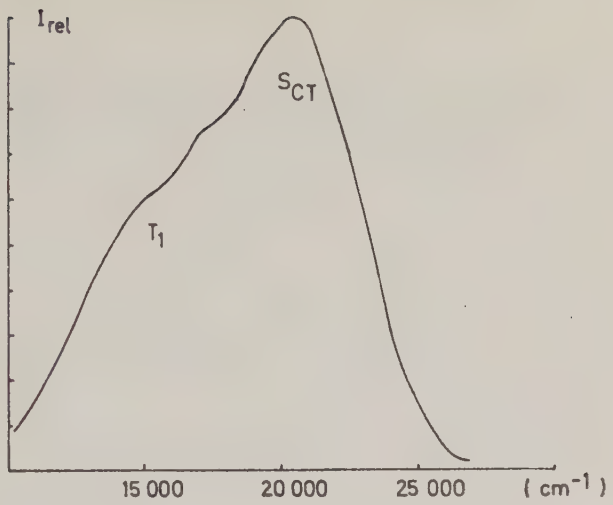


Abb. VII.2 Emissionsspektrum von Naphthalin/Al_2O_3 bei T_a = 600° C, Anregung bei 30 000 cm^{-1} (40)

Die Energiedifferenz zwischen diesem Singlett- und Triplett-Zustand kann mit Hilfe der Gleichung von Arrhenius abgeleitet werden (siehe Gleichung (IV.5)). Unter der Annahme, daß $l_F \ll k_F + k_{ST}$ ist, gilt:

$$\tau_F = 1/(k_F + k_{ST}) \qquad \text{(VII.1)}$$

Die Intensität der Phosphoreszenz I_P ist proportional zu η_P. Um den Einfluß von l_P auf η_P auszugleichen, (siehe Gleichung IV.4) wird I_P durch die experimentell leicht zu bestimmende Abklingzeit τ_P dividiert. Damit ergibt sich:

$$I_K \equiv \frac{I_P}{\tau_P} \sim \frac{\eta_P}{\tau_P} = k_{ST} \cdot \tau_F \cdot k_P \qquad \text{(VII.2)}$$

Da k_P und k_F nur wenig temperaturabhängig sind und $I_F \sim \eta_F$ ist, ergibt das Verhältnis von I_K/I_F die Proportionalität: (s. Gleich. (IV.1) und (IV.3))

$$I_K/I_F \sim k_{ST} \qquad \text{(VII.3)}$$

Diese kinetische Konstante kann nun nach Gleichung (IV.5) mit der Aktivierungsenergie verknüpft werden. Nimmt man an, daß $k_{ST}^{o} = 0$, also

$$k_{ST} = k_{ST}^{T} \cdot \exp(-E_a/k \cdot T) \qquad \text{(VII.4)}$$

dann erhält man aus der Steigung von $\ln(I_K/I_F)$ gegen $1/T$ einen minimalen Wert für die Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 100 cm^{-1}. Setzt man wie in Gleichung (IV.5) $k_{ST}^{o} > 0$, so ergibt sich ein höherer Wert für E_a.

Ähnlich geringe Aktivierungsenergien wurden von Benett (56) und Bowen (57) für 1- und 2-substituierte Anthracenderivate gefunden. Für 9,10-substituierte Anthracenderivate sind Werte von 800 cm^{-1} und größer bestimmt worden (41, 42). Letztere phosphoreszieren bei 77 K nicht mehr.

Wird Naphthalin auf Al_2O_3 adsorbiert, das bei $T_a = 400^{o}$ C aktiviert wurde, so befindet sich S_{CT} noch oberhalb von T_x (siehe Abbildung IV.1). Auf Grund der relativen energetischen Lage von S_{CT} zu T_x ist die Population des Tripletts T_1 über $S_{CT} \rightsquigarrow T_x \rightsquigarrow T_1$ sehr leicht direkt möglich. Bei Ausheiztemperaturen $T_a > 400^{o}$ C erniedrigt sich die Energie von S_{CT} wegen der höheren Lewis-Acidität der Oberfläche (siehe auch Kapitel über Anthracen) so sehr, daß S_{CT} energetisch unterhalb von T_x zu liegen kommt.

Eine weitere Bestätigung dieser Ergebnisse kann durch die Messung von τ_F (in der k_{ST} enthalten ist) bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. In Tabelle VII.3. sind die Fluoreszenzabklingzeiten verschiedener Naphthalin/Al_2O_3-Systeme aufgeführt. Abbildung VII.3 zeigt die Fluoreszenzabklingfunktion von Naphthalin/Al_2O_3 bei $T_a = 600^{o}$ C und bei verschiedenen Meßtemperaturen.

Tabelle VII.3. Fluoreszenzabklingzeiten von Naphthalin-Al_2O_3-Systemen, τ_F in ns

T_a (^{o} C)	Meßtemperatur (K)	
	293	77
220	τ_{min} = 4 τ_{max} = 16	τ_{min} = 4,5 τ_{max} = 17
450	τ_{min} = 4,5 τ_{max} = 19	- -
600	τ_{min} = 6 [geringer Anteil] τ_{max} = 23	[geringer Anteil] τ_{min} = 13 τ_{max} = 27

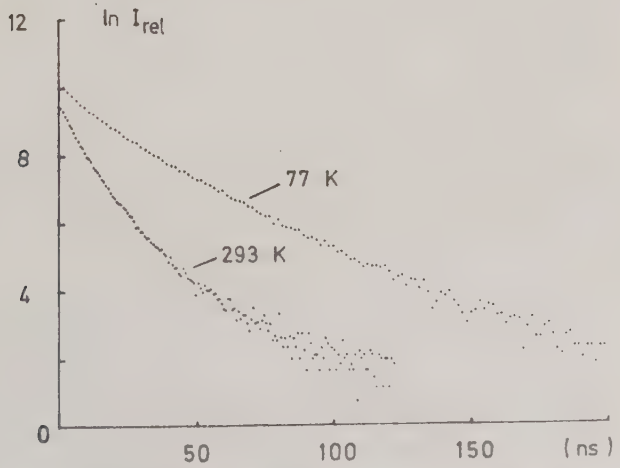


Abb. VII.3 Fluoreszenzabklingfunktion von Naphthalin/Al_2O_3
T_a = 600^o C, HV

Aus Tabelle VII.3. erkennt man, daß insbesondere die Probe bei T_a = 220° C ein nichtexponentielles Abklingverhalten zeigt. Nichtexponentielle Abklingkurven von Adsorptionssystemen rühren vorwiegend von der Adsorption der Moleküle an geringfügig unterschiedlichen Oberflächenzentren her. Die Abklingkurve ist die Superposition der einzelnen Adsorbatabklingfunktionen.
Bei niederen Ausheiztemperaturen der Oberfläche variiert die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Aromat und Lewis-Zentrum innerhalb bestimmter Grenzen. Im allgemeinen kann man die kurzen Abklingzeiten im Naphthalin-Al_2O_3-System den Adsorbaten mit geringerer Wechselwirkung zuordnen und entsprechend die langen Abklingzeiten den Adsorbaten mit stärkerer Wechselwirkung. Bemerkenswert ist, daß sich die Abklingzeiten bei der Probe auf Al_2O_3 mit T_a = 220° C nur sehr wenig mit der Meßtemperatur ändern. Dies deutet darauf hin, daß K_{ST} im System nahezu konstant bleibt.
Anders verhält sich die Probe mit T_a = 600° C. Bei diesen Ausheiztemperaturen reagiert die Oberfläche homogener, d. h. alle Moleküle, die adsorbiert wurden, finden eine nahezu gleiche Umgebung vor. Dies zeigt sich im exponentiellen Verlauf der Abklingkurven. Bei einer Meßtemperatur von 293 K findet man vorwiegend kurzlebige angeregte Adsorbatzustände. Dies ändert sich bei einer Meßtemperatur von 77 K. Nun spielen die kurzlebigen Adsorbate eine geringe Rolle, der Anteil der langlebigen Adsorbate dominiert.
Da Löschprozesse im System Naphthalin/Al_2O_3 mit T_a=600°C vernachlässigbar sind, läßt sich die längere Fluoreszenzabklingzeit erklären durch die geringere Geschwindigkeitskonstante für Intersystemcrossing, die bedingt ist durch die Energiebarriere E_a.

VII.2.3. Anthracen

VII.2.3.1. Anthracen auf γ-Al_2O_3 (8, 12)

Wird Anthracen aus dem Hochvakuum auf Al_2O_3 adsorbiert, das bei 250° C ausgeheizt wurde, so beobachtet man neben einer CT-Fluoreszenz auch noch die Fluoreszenz physisorbierter Moleküle (τ_F = 4 ns). Heizt man die Oberfläche bei $T_a > 320°$ C, so findet man ausschließlich einen EDA-Komplex von Anthracen mit exponierten Al-Ionen der Oberfläche. Der 0 - 0 - Übergang der CT-Fluoreszenz liegt bei 22 500 cm^{-1}, was einer Verschiebung von über 4 000cm^{-1} gegenüber dem 0 - 0 - Übergang des Moleküls in n-Hexan entspricht. S_{CT} liegt damit unterhalb von T_2, T_3 (etwa 24 000 bis 28 000 cm^{-1} (8, 41, 42)) und weit oberhalb von T_1 (in n-Hexan: 14 930 cm^{-1}) und intersystem-crossing wird unwahrscheinlich. In Abbildung VII.4 und VII.5 sind die Anregungs- und Emissionsspektren von Anthracen/Al_2O_3 bei T_a = 250° C und T_a = 320° C gezeigt.

Die Fluoreszenzquantenausbeute des chemisorbierten Anthracens wurde mit nahe eins bestimmt.
Mißt man die Fluoreszenzabklingzeiten des chemisorbierten Anthracens bei verschiedenen T_a, so stellt man eine Abhängigkeit von τ_F von der Vorbehandlung des Al_2O_3 fest. Dies ist in Abb. VII.6 zusammen mit der Dehydroxylierungsfunktion der Oberfläche dargestellt. Zwei verschiedene Mechanismen können zur Interpretation herangezogen werden:

a) Die Änderung von τ_F ist durch Löschung bedingt.
b) Da $\tau \sim 1/A$ (A = Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit), kann die Änderung von τ_F durch die Änderung der Oszillatorenstärke bedingt sein.

Eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Möglichkeit läßt sich nur durch genaue Messungen der Quan-

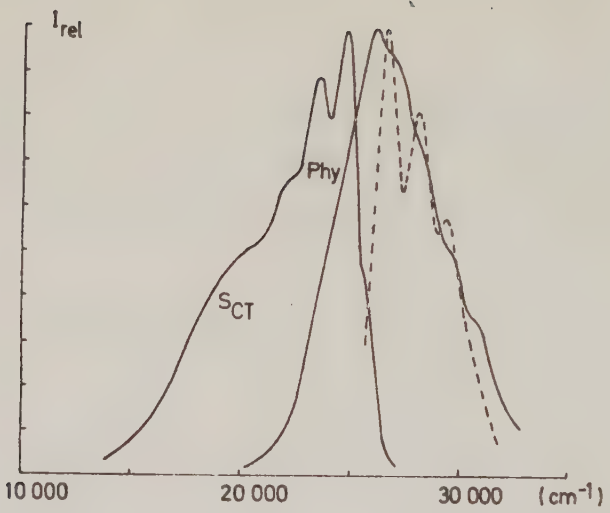


Abb. VII.4 Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektrum von Anthracen/Al_2O_3, T_a = 250° C, HV
Fluoreszenzspektrum: Anregung bei 28 000 cm^{-1}
Anregungsspektren: — Fluoreszenz bei 19 000 cm^{-1}
--- Fluoreszenz bei 24 500 cm^{-1}

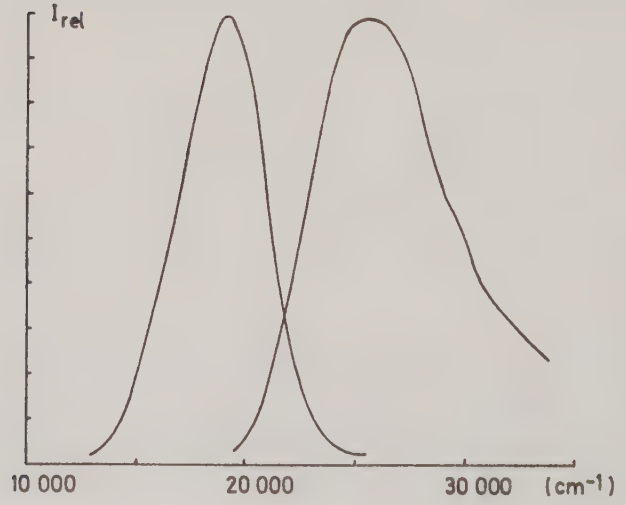


Abb. VII.5 Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektrum von Anthracen/Al_2O_3, T_a = 320° C, HV
Fluoreszenzspektrum: Anregung bei 28 000 cm^{-1}
Anregungsspektrum: Emission bei 19 000 cm^{-1}

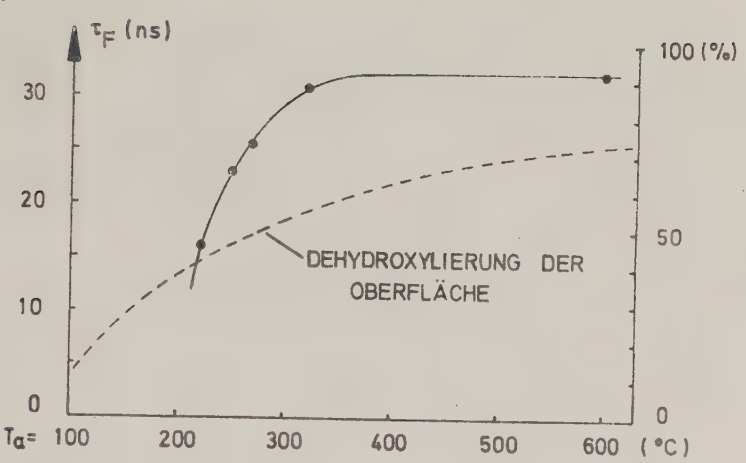


Abb. VII.6 Fluoreszenzabklingzeit von S_{CT} und Dehydroxylierung von Al_2O_3 bei verschiedenen T_a

tenausbeuten treffen. Detaillierte Messungen der verschiedenen relativen Absorptions- und Emissionsintensitäten ergaben, daß die Änderung der Abklingzeiten fast ausschließlich durch die Änderung der Oszillatorenstärke bedingt ist. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, denn es bedeutet, daß durch die verschiedenen Lewis-Aciditäten der Oberfläche der Übergang $S_{CT} \rightarrow S_o$ gegenüber dem des freien Moleküls weniger erlaubt wird. Damit ist zum ersten Male eine indirekte Messung der verschiedenen Lewis-Aciditäten vom γ-Al_2O_3 bei verschiedenen Ausheiztemperaturen T_a gelungen.

VII.2.3.2. Anthracen auf β-Ga_2O_3, TiO_2 und ZnO

Bei der Adsorption von Anthracen auf die genannten Oxide sind die Verhältnisse wesentlich schwieriger zu unter-

suchen. Zum einen wirkt die Eigenlumineszenz der Oberflächen (28, 29, 38, 39, 58 -61) störend auf die Messungen, zum anderen ist die Lumineszenzquantenausbeute der Adsorbate meist gering. Aus diesem Grunde konnten die Quantenausbeuten und Fluoreszenzabklingzeiten von adsorbiertem Anthracen nur näherungsweise bestimmt werden.

Während man auf Ga_2O_3 noch deutlich die Fluoreszenz eines EDA-Komplexes auf der Oberfläche identifizieren kann, wird auf TiO_2 und vor allem auf ZnO fast die gesamte Fluoreszenz gelöscht. Die Fluoreszenzquantenausbeuten und die Fluoreszenzabklingzeiten sind in Tabelle VII.4. dargestellt.

	T_a (° C)	η	τ_F (ns)
γ-Al_2O_3	320	0,9	32
β-Ga_2O_3	450	0,1 - 0,2	5
TiO_2	450	10^{-2}-10^{-3}	<3
ZnO	200	Emission zu schwach	

Wie aus der Tabelle ersichtlich, spielen im Anthracen/Ga_2O_3-System Löschprozesse eine erheblich größere Rolle als im Falle Anthracen/Al_2O_3. Als Löschzentren wirken Oberflächen-OH-Gruppen oder Störstellen in der Oberfläche. Schwieriger wird die Interpretation der Ergebnisse der Adsorption auf TiO_2 und ZnO. Es ist bekannt, daß photochemische Ionisation auf Halbleitern stattfindet (31, 32). Dabei kann der Halbleiter sowohl als Donor als auch als Akzeptor wirken. Im Gegensatz zum extrem schlechten Halbleiter Al_2O_3 sind TiO_2 und ZnO offenbar in der Lage, durch Ladungsabtransport den Elektronenübertragungskomplex in separate Radikalionen überzuführen (38, 39). Die hohe Dielektrizitätskonstante, hohe Leitfähigkeit und die vergleichbare Energiedifferenz von Valenzband und Leitungsband des Halbleiters mit S_{CT} ermöglichen eine Energieübertragung und Ladungsseparation. Demzufolge be-

sitzt der strahlungslose Übergang $S_{CT} \sim\!\!\!\rightarrow D^+.....A^-$ wie in Abbildung VII.7 gezeigt hohe Wahrscheinlichkeit (13).

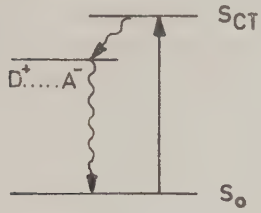


Abb. VII.7 Desaktivierungsschema von Anthracen auf TiO_2 und ZnO

Andere mögliche Energieübertagungsmechanismen werden im Detail in der abschließenden Diskussion besprochen.

VII.2.3.3. Anthracenderivate auf Al_2O_3

Um nun den Einblick in die Bindungsverhältnisse des Anthracens mit Al_2O_3 zu erweitern, wurden 9- und 9,10-Derivate des Anthracens auf Al_2O_3 adsorbiert. Insbesondere sollte die Frage beantwortet werden, ob die chemisch am meisten reaktive 9,10-Stellung des Anthracens bei der Adsorption ausgezeichnet ist. Wäre Anthracen ähnlich einem σ-Komplex adsorbiert, so müßten bei 9- und 9,10-substituiertem Anthracen sterische Besonderheiten auftreten, die jedoch nicht beobachtet werden.
Die Derivate verhalten sich sehr ähnlich wie das Anthracenmolekül. Bemerkenswert ist jedoch die relativ geringe Stokes'sche Verschiebung der Anregungs- und Emissionsbanden im Vergleich zum Anthracen. Eventuell wird durch sterische Hinderungen die Reorganisation bzw. Verschiebung der Potentialhyperfläche im angeregten Zustand beeinflußt. Die nicht-exponentiellen Abklingzeiten der adsorbierten Derivate auf Al_2O_3 bei $T_a = 600^o$ C zeigen eine

gewisse Inhomogenität der Adsorption. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle VII.5. gegeben.

Tabelle VII.5. Anregungs- und Emissionsbanden sowie τ_F von Anthracen und Derivaten auf Al_2O_3

	Ex (cm^{-1})	Em (cm^{-1})	τ_F (ns)
Anthracen	25 800	19 100	33
9-CH_3-Anthracen	22 500	19 000	40
9,10-Di-CH_3-Anthracen	22 500	18 500	38
9-Phenyl-Antracen	23 000	18 500	43
9,10-Di-Phenyl-Anthr.	23 000	17 500	36

Eine Verfälschung der Ergebnisse kann durch Schwierigkeiten der Adsorption aus dem HV gegeben sein. Da alle Derivate sehr niedrige Dampfdrücke besitzen, mußte die Sublimation der Moleküle durch erhöhte Temperatur unterstützt werden. Dabei traten irreversible chemische Reaktionen auf. Durch GC/MS-Analyse des Desorpts konnten OH-substituiertes und an der 9,10-Stellung addiertes Diphenyl-Anthracen, Anthrachinonderivate und gecrackte Produkte mit endständigen -CO, -CHO und -COOH-Gruppen nachgewiesen werden. Ähnliche irreversible Prozesse traten auch bei anderen Autoren (62) unter den gleichen Bedingungen auf.

VII.2.4. Pyren

Adsorbiert man Pyren auf Al_2O_3 und SiO_2-Al_2O_3, so findet man nebeneinander mehrere Adsorbate. Neben einem physisorbierten Molekül können zwei CT-Komplexe identifiziert werden. Abbildung VII.8 und VII.9 zeigen die Reflexions-

spektren von Pyren auf Al_2O_3 bzw. SiO_2-Al_2O_3. Auf beiden Oberflächen beobachtet man intensive Absorptionsbanden bei 37 000 cm^{-1} und ca. 30 000 cm^{-1}, die den ^1B_b- bzw. ^1L_a-Übergängen des freien Moleküls und der Komplexe zugeordnet werden. Die weniger intensiven Banden bei 26 500 cm^{-1} und 25 500 cm^{-1} stimmen mit den Anregungsmaxima von CT_1 und CT_2 überein. Die Bande bei 22 000 cm^{-1} auf SiO_2-Al_2O_3 und schwächer auch auf Al_2O_3 ist dem Pyrenradikalkation zuzuordnen (63 - 65). Die Banden unterhalb von 22 000 cm^{-1} auf SiO_2-Al_2O_3 korrelieren nur teilweise mit den Banden der Radikalionen. In Abbildung VII.10 a und VII.11 sind die Emissionsspektren der Adsorbate gezeigt. Es wurde jeweils bei 30 000 cm^{-1} angeregt. Zusätzlich zu den gezeigten Emissionen findet man auf SiO_2-Al_2O_3 bei Anregung von 22 000 cm^{-1} eine schwache Emissionsbande bei 21 500 cm^{-1}. Die Banden liegen ähnlich denen der Carboniumionen (66). Aus diesem Grund wird dieser Komplex als Protonenadditionskomplex (PA) charakterisiert. Tabelle VII.6. gibt eine Übersicht über die Lumineszenzdaten der verschiedenen Komplexe.

Es konnte aus der Desaktivierungskinetik der Adsorbate und durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Adsorbatemission eindeutig bewiesen werden, daß die Emission der verschiedenen Adsorbate weder einem Excimeren noch einer verzögerten Fluoreszenz zugeordnet werden kann.

Physisorbiertes Molekül (Phy)

Die Adsorption von Pyren auf Al_2O_3, das nicht vorbehandelt wurde, ist ausführlich in (6, 67) diskutiert. Der 0 - 0 -Übergang von Phy liegt etwa 50 cm^{-1} rotverschoben im Vergleich zum Molekül in n-Hexan. Besonders beachtenswert ist die geringe Mobilität des Moleküls auf der hydroxylierten Oberfläche. Dies wurde durch Messung der Excimerenbildung auf der Oberfläche herausgefunden (6, 67).

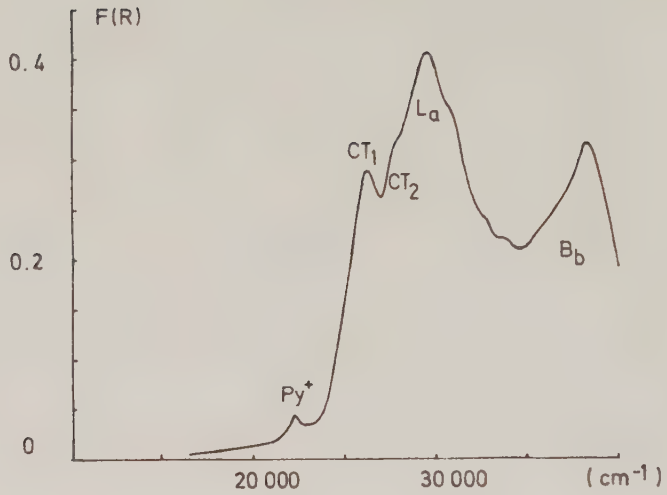


Abb. VII.8 Reflexionsspektrum von Pyren/Al_2O_3, T_a = 500° C
Adsorption aus Hochvakuum

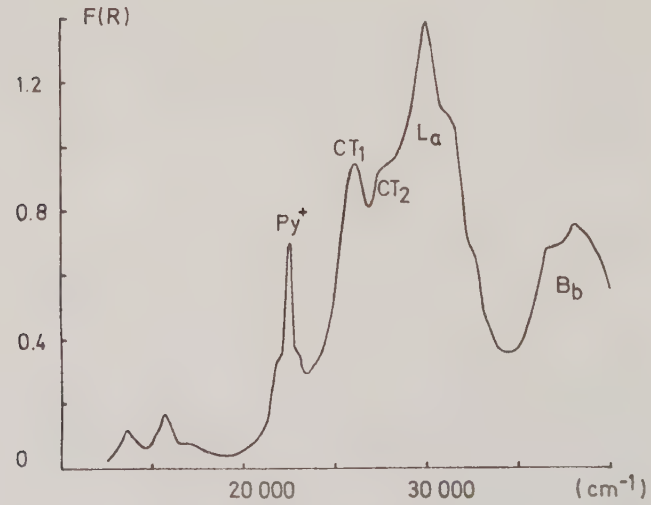


Abb VII.9 Reflexionsspektrum von Pyren/SiO_2-Al_2O_3
T_a = 500° C, Adsorption aus Hochvakuum

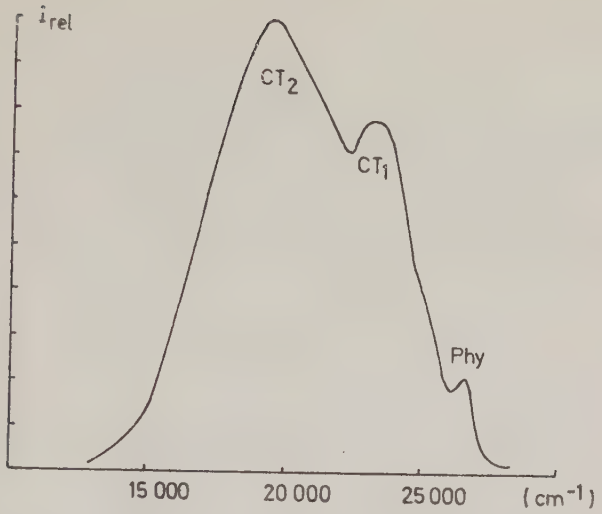


Abb. VII.10 a Emissionsspektrum von Pyren/Al_2O_3 mit T_a = 500° C, Anregung bei 30 000 cm^{-1}

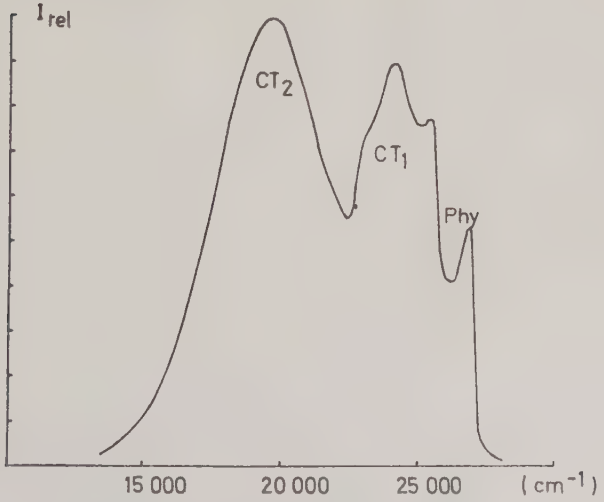


Abb. VII.11 Emissionsspektrum von Pyren/SiO_2-Al_2O_3 mit T_a = 500° C, Anregung bei 30 000 cm^{-1}

Tabelle VII.6. Lumineszenzdaten von Pyren, adsorbiert auf Al_2O_3 und SiO_2-Al_2O_3 (jeweils bei T_a = 500° C)

		Pry		CT_1		CT_2	
	n-Hexan	Al_2O_3	SiO_2-Al_2O_3	Al_2O_3	SiO_2-Al_2O_3	Al_2O_3	SiO_2-Al_2O_3
Fluoreszenz							
Ex (cm^{-1})	26 850	26 800[+]	28 200[++++]	25 500	26 000	26 600	26 800
Em (cm^{-1})	26 950	26 700[+]	26 600	23 000	23 500	19 500	19 500
O-O-Übergang	26 800	26 750[+]	~27 400	~24 500	~25 000	~23 000	~23 000
Phosphoreszenz							
Ex (cm^{-1})	26 850	-	-	25 000	25 500	-	-
Em (cm^{-1})	16 800	-	-	16 500	16 000	-	-
T_2[++]	26 500	-	-	-	-	-	-
τ_F (ns)	450[+++]	100	120	30	35	27	22
τ_P (s)							
77 K	-	-	-	0,59	0,95	-	-
293 K	-	-	-	0,3	0,3	-	-

[+] (6), [++] (68), [+++] (69), [++++] O-O-Banden wegen Bandenlagen und Intensität nicht genau bestimmbar

Charge-Transfer-Komplex CT_2

Alle bisherigen Untersuchungen unterstützen die Annahme, daß die Lewis-Zentren der Oberfläche mit den Aromaten EDA-Komplexe bilden. Dies zeigen die breiten Absorptions- und Emissionsbanden und die große Stoke'sche Verschiebung zwischen Anregung und Emission. Oelkrug et al. (10) fand zusätzlich eine lineare Beziehung zwischen dem Ionisationspotential des Donors und dem O - O - Übergang der CT-Bande. Alle diese Kriterien werden von CT_2 erfüllt.

Der O - O - Übergang von S_{CT} liegt bei ca. 23 000 cm^{-1}. Nachdem T_1 bei ca. 16 000 cm^{-1} und T_2 bei ca. 26 000 cm^{-1} liegt (68), ist intersystem-crossing wie im Anthracen/Al_2O_3-System unwahrscheinlich. Deshalb beobachtet man keine Phosphoreszenz.

Charge-Transfer-Komplex CT_1

Es ist viel schwieriger CT_1 zuzuordnen, da ein derartiger Komplex bisher noch nicht beobachtet wurde. Die Existenz dieses Adsorbats kann durch die außergewöhnlichen Eigenschaften des Pyrenmoleküls bedingt sein. Wegen seiner Größe besitzt das Pyrenmolekül sowohl Elektronendonor- als auch Elektronenakzeptoreigenschaften (70), hohe Polarisierbarkeit und Basizität im angeregten Zustand (66), d.h. daß sowohl fluoreszierende Kationen als auch Anionen beobachtet werden können (15,71,72). Deuteriumsaustauschexperimente von adsorbierten Aromaten auf Al_2O_3 bewiesen, daß die Oberfläche genügend basisch ist, um die C-H-Bindungen zu brechen, wobei Carbanionen gebildet werden (73 - 75). Liegt das Lewis-Säure-Zentrum nahe bei einem Lewis-Base-Zentrum, so können die Moleküle in diesem Dipolfeld leicht polarisiert werden. Andere Adsorptionszentren können schwächere Lewis-Zentren der Oberfläche sein. Im allgemeinen nimmt man an, daß CT-Komplexe an der Oberfläche nur mit stark Lewis-aciden Zentren (auf Al_2O_3 sind dies die Td-koordinierten Alu-

minium-Ionen) gebildet werden. Neben diesen Zentren existieren jedoch auch noch Oh-koordinierte Al-Ionen, deren Lewis-Acidität wegen der geringeren positiven Nettoladung (28) schwächer ist.
Es gibt Al_2O_3-Modifikationen, in denen das Td/Oh-Verhältnis unterschiedlich ist. So ist im γ-Al_2O_3 der Anteil an exponierten Td-koordinierten ungesättigten Al-Ionen mit hoher elektropositiver Ladung höher als im η-Al_2O_3. Auf α-Al_2O_3 treten fast ausschließlich Lewis-Zentren auf, die sich nicht direkt an der Oberfläche befinden (meist koordinativ ungesättigte Oh-Zentren).
Wurde Pyren auf die verschiedenen Aluminiumoxide adsorbiert, zeigte sich eine direkte Beziehung zwischen dem Auftreten von CT_2 mit den exponierten stark elektropositiven Lewis-Zentren und zwischen dem Auftreten von CT_1 mit den weniger positiven Oh-Lewis-Zentren. Von den bisher untersuchten Probenmolekülen ist nur Pyren wegen seiner hohen Polarisierbarkeit in der Lage, mit diesen Oh-Lewis-Zentren EDA-Komplexe zu bilden.
Weiter besitzt CT_1 die Eigenschaft zu phosphoreszieren. Das Phosphoreszenzemissionsspektrum und das Phosphoreszenzanregungsspektrum von Pyren auf Al_2O_3 mit T_a = 500°C, gemessen bei 77 K, ist in Abbildung VII.10 b gegeben. Im strukturierten Spektrum beobachtet man einen O - O - Übergang der Phosphoreszenz bei ca. 16 700 cm^{-1}. Die O-O-Bande ist also nur etwa 100 cm^{-1} rotverschoben gegenüber dem freien Molekül (68, 69). Das Anregungsspektrum dieser Phosphoreszenz ist nahezu identisch mit dem Anregungsspektrum der Fluoreszenzemission (siehe Abbildung VII.10 a) von CT_1.
Das Phosphoreszenzspektrum von Pyren, adsorbiert auf SiO_2-Al_2O_3 ist wegen der geringeren Phosphoreszenzintensität und der deswegen benötigten größeren Spaltbeiten bei der Aufnahme des Spektrums auch bei 77 K nicht strukturiert. In Tab. VII.6. sind die Maxima der unstrukturierten Anregungs- und Emissionsbanden der Phosphoreszenz bei Zimmertemperatur angegeben.

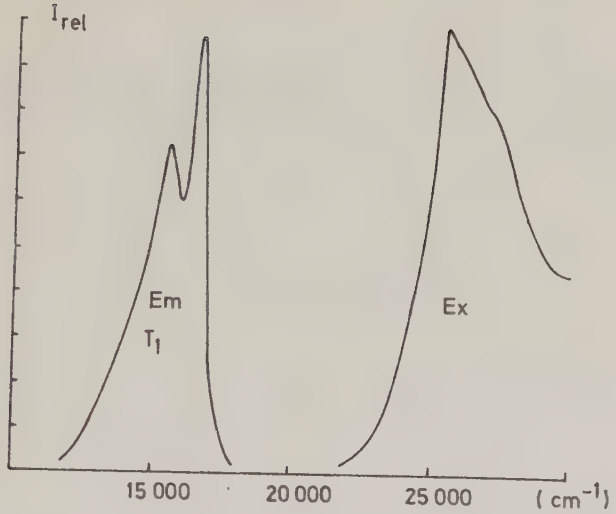


Abb. VII.10 b Phosphoreszenzspektrum (Anregung: 26 000 cm^{-1}) und Phosphoreszenzanregungsspektrum (Emission: 16 500 cm^{-1}) für Pyren/Al_2O_3/T_a = 500° C, bei 77 K (mit Phosphoroskop gemessen)

Tempern der adsorbierten Proben

Die Adsorptionsküvetten wurden 6 Stunden bei 300° C im Trockenschrank getempert. Es wurde festgestellt, daß auf der Al_2O_3-Oberfläche die Moleküle, die an den Oh-Plätzen adsorbiert waren, zu den Td-Plätzen wanderten. Im Falle des SiO_2-Al_2O_3 ist die Analyse der Ergebnisse wesentlich komplizierter. Im Fluoreszenzspektrum beobachtet man eine Abnahme von CT_2 relativ zu CT_1, also entgegengesetzt wie auf der Al_2O_3-Oberfläche. Das Reflexionsspektrum läßt jedoch erkennen, daß die Absorptionsbanden der Ionen (Py^+) stark angewachsen sind. Offenbar wandern die CT_2-Moleküle zu stärkeren Lewis-Zentren, die Radikalionen auch schon im Grundzustand bilden können. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Rooney und Pink (78) überein, die auf SiO_2-Al_2O_3 eine verstärkte Radikalionenbildung bei erhöhter Temperatur feststellten.

Diese Experimente bestätigen die Reihenfolge der Stärke der Lewis-Aciditäten der Adsoptionszentren: α-Zentren > Td-Zentren > Oh-Zentren.

VII.3. Triplett-Triplett-Absorptionsspektren

VII.3.1. Naphthalin

Das TTA-Spektrum von Naphthalin/Al_2O_3 bei T_a = 500° C ist in Abbildung VII.12 dargestellt.
TTA-Spektren von Naphthalin wurden von Porter und Windsor (79) und vor allem von Meyer et al. (80) durchgeführt. Folgende Bandenpositionen (λ) mit den Extinktionskoeffizienten ε wurden gefunden:

λ (cm^{-1})	ε ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)	
14 430	250	$^3A_g^+ \longleftarrow {}^3B_{2u}^+$
20 300	300	$^3B_{1u}^+ \longleftarrow$ "
24 150	33 000	$^3B_{1g}^- \longleftarrow$ "
25 000	3 000	$^3A_g^+ \longleftarrow$ "

Zwei weitere Übergänge werden außerhalb des untersuchten Bereichs bei 36 000 cm^{-1} und 42 400 cm^{-1} gefunden (80). Die Zuordnungen stimmen i.a. mit den theoretischen Berechnungen von De Groot und Hoytink (54) und Orloff (53) überein.
Im Falle des adsorbierten Naphthalins findet man eine TTA bei 23 900 cm^{-1}, eine Schulter bei ~20 000 cm^{-1} und ein breites Band bei ca. 18 000 cm^{-1}. Nachdem der Übergang bei 23 900 cm^{-1} an der gleichen Stelle liegt wie im freien Molekül, wird dieser Übergang als

$^3B^-_{1g} \longleftarrow {}^3B^+_{2u}$ zugeordnet. Der Unterschied zum freien Molekül besteht im Verlust der vibratorischen Feinstruktur.
Schwieriger wird es, das breite Band bei 18 000 cm^{-1} zu interpretieren. Es ist unwahrscheinlich, daß dieser Übergang der $^3B^+_{1u} \longleftarrow {}^3B^+_{2u}$ ist. Die starke Rotverschiebung und insbesondere die Intensität dieser Bande im Verhältnis zu der des freien Moleküls sprechen eher für einen neuen Triplett-Charge-Transfer-Übergang.
Das Intensitätsverhältnis der Hauptbande zur breiten Bande ist im freien Molekül $> 10^3$, im adsorbierten Zustand jedoch etwa 3.

VII.3.2. Biphenyl

Folgende Bandenmaxima des freien Moleküls mit ihren Oszillatorenstärken (f) sind in der Literatur bekannt (79 - 81):

$\lambda(cm^{-1})$	f	
27 000	0,5	$^3A^-_g \longleftarrow {}^3B^+_{1u}$
20 650	0,01	$^3B^-_{3g} \longleftarrow$ "
14 600	0,01	$^3A^-_g \longleftarrow$ "

Das System Biphenyl/Al_2O_3 (siehe Abbildung VII.13) zeigt ein sehr breites TTA-Band bei ~ 27 000 cm^{-1} und wenigstens noch 2 weitere bei ~ 19 000 cm^{-1} und 15 000 cm^{-1}. Wie im Falle Naphthalin/Al_2O_3 beobachtet man auch im Adsorbat den intensiven Übergang an der gleichen Stelle wie im freien Molekül. Im Gegensatz dazu stimmen die Positionen und Intensitäten der weniger intensiven Übergänge nicht mit denen des freien

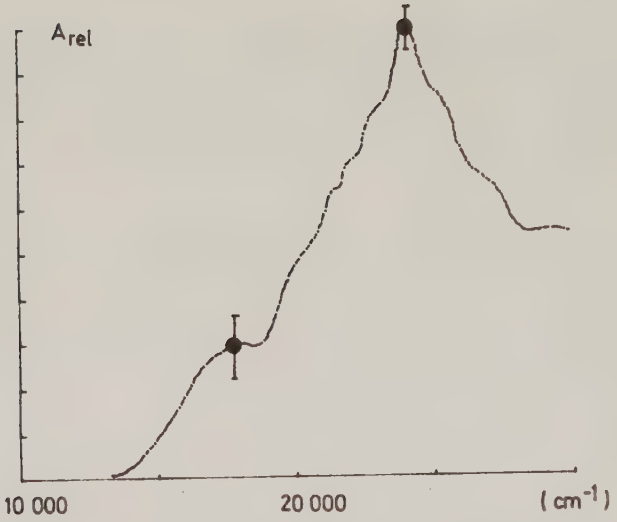


Abb. VII.12 TTA-Spektrum von Naphthalin/Al_2O_3, T_a = 500° C
0,15 s nach Anregung, τ = 0,55 s

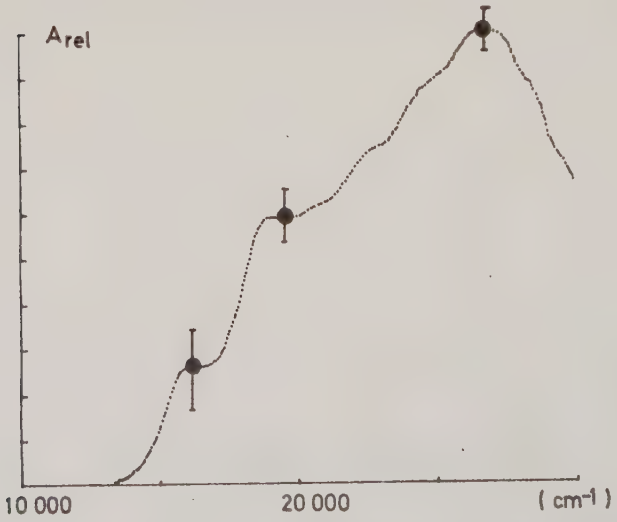


Abb. VII.13 TTA-Spektrum von Biphenyl/Al_2O_3, T_a = 500° C
0,15 s nach Anregung, τ = 1,0 s

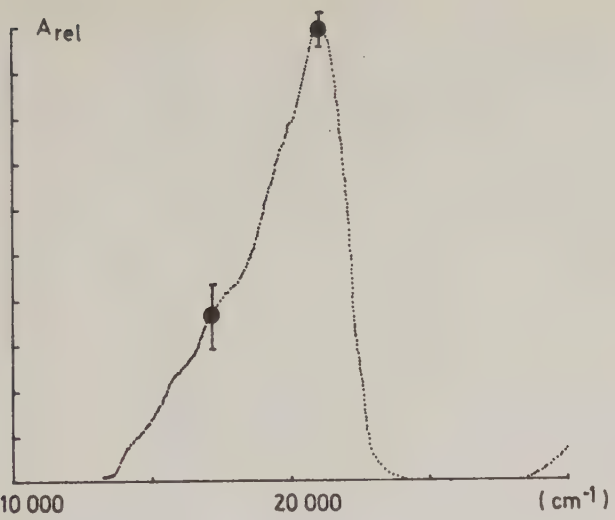


Abb. VII.14 TTA-Spektrum von Pyren/Al_2O_3, T_a = 500° C
0,1 s nach Anregung, τ = 0,3 s

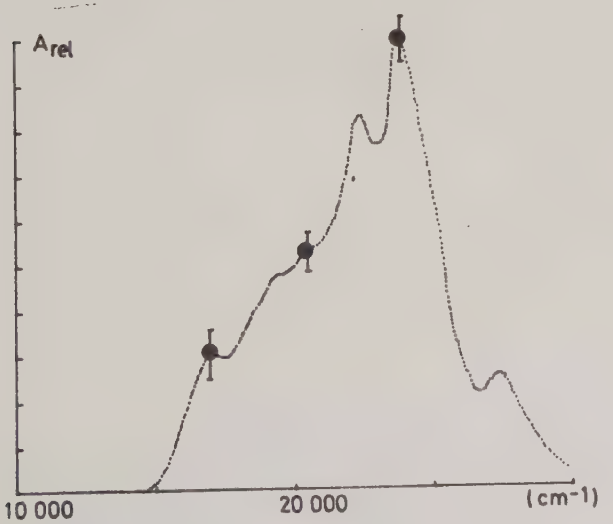


Abb. VII.15 TTA-Spektrum von Pyren/SiO_2-Al_2O_3, T_a = 500° C
0,1 s nach Anregung, τ = 0,3 s

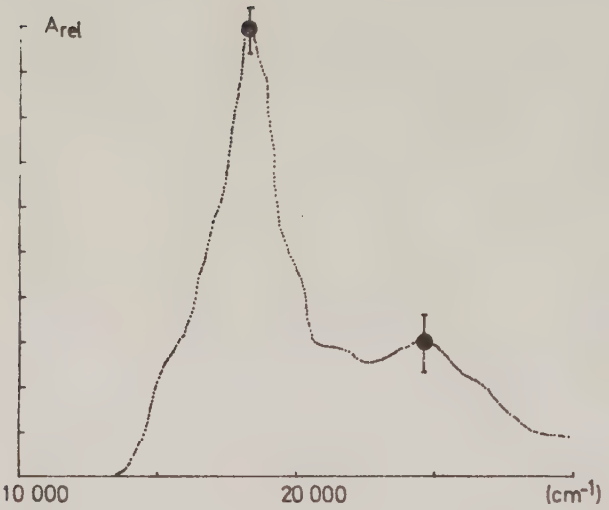


Abb. VII.16 TTA-Spektrum von Triphenylen/Al_2O_3, T_a = 500° C, 0,2 s nach Anregung, τ = 11 s

Moleküls überein. Dazu wären wiederum beträchtliche Intensitätserhöhungen und Verschiebungen der Banden ins Rote und Blaue notwendig.

VII.3.3. Pyren

Im untersuchten Bereich sind folgende TTA-Banden bekannt (82 - 84)

λ (cm^{-1})	ε ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)	
27 000	5 500	$^3B_{1g}^- \longleftarrow {}^3B_{2u}^+$
24 200	48 000	$^3A_g^- \longleftarrow$ "
19 200	12 500	$^3B_{1g}^- \longleftarrow$ "

λ (cm^{-1})	ε ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)	
12 900	126	$^3B_{1g}^- \leftarrow\cdots\; ^3B_{2u}^+$
11 500	165	$^3A_g^+ \leftarrow$ -- "

Piculo und Sutherland (51) haben das TTA-Spektrum von Pyren, das auf Vycor-Glas adsorbiert war, gemessen. Sie fanden weder im Bereich von 26 000 cm^{-1} noch bei 22 000 cm^{-1}, den Hauptbanden des freien Moleküls, eine Triplett-Triplett-Absorption. Folgende Bandenmaxima mit ihren relativen Intensitäten wurden berichtet:

λ (cm^{-1})	relative Intensitäten
20 800	0,35
19 200	1,0
16 000	0,4

Die Singlett-Singlett-Übergänge sind nur etwa 2 nm verschoben. Eine Interpretation dieser Ergebnisse wird nicht gegeben.

Die während dieser Arbeit vermessenen Spektren von Pyren/Al_2O_3 und Pyren/SiO_2-Al_2O_3 sind in Abb. VII.14 und VII.15 gegeben. Im Falle des Al_2O_3-Systems beobachtet man praktisch keine Absorption unterhalb von 400 nm. Die Hauptbande liegt bei 21 000 cm^{-1}, eine Schulter bei 20 000 cm^{-1} und Andeutungen von breiten Bändern bei 17 500 und 15 500 cm^{-1}.

Bei Pyren/SiO_2-Al_2O_3 findet man eine Vorbande bei 27 400 cm^{-1}, zwei Hauptbanden bei 23 800 cm^{-1} und 23 500 cm^{-1} sowie zwei Schultern bei ~19 000 und 17 000 cm^{-1}. Damit zeigt dieses Spektrum eine geringere Verschiebung als das System Pyren/Al_2O_3.

Die TTA-Spektren des Pyrens weisen also keine Übergänge im Bereich der Hauptbanden des freien Moleküls auf im Unterschied zu den Spektren der anderen Adsorbate. Eine mögliche Erklärung dafür ist die

Adsorption des Pyrens an die Oh-koordinierten Al-Ionen, die schon im vorigen Kapitel diskutiert wurde.

VII.3.4. Triphenylen

Von Triphenylen sind nur wenige TTA-Spektren für das freie Molekül bekannt. Man beobachtet wenigstens zwei Absorptionsübergänge bei 23 700 cm^{-1} und bei 15 000 cm^{-1}. Nouchi (85) ordnet diese Übergänge zu als $^3C_b \leftarrow\!\!- {}^3L_a$ und $^3K_a \leftarrow\!\!- {}^3L_a$ in Platts Nomenklatur (beide in D_{3h}-Symmetrie $^3E \leftarrow\!\!- {}^3A_2$).
Im Falle des Adsorbats beobachtet man einen intensiven Übergang bei 18 200 cm^{-1}, eine Schulter bei 15 000 cm^{-1} und einen Übergang bei 24 500 cm^{-1}. Das Spektrum ist in Abb. VII.16 gezeigt. Die schwächeren Übergänge stimmen ziemlich genau mit denen des freien Moleküls überein. Die intensive Bande des Adsorbats wurde bisher im freien Molekül weder gemessen noch theoretisch vorausgesagt. Die gemessene Bande kann als CT-Bande charakterisiert werden.

VII.3.5. Phenanthren

Das TTA-Spektrum des freien Moleküls besteht aus einer strukturierten Bande bei 20 400 cm^{-1} ($^3A_1^- \leftarrow\!\!- {}^3B_2^+$) und einer weniger intensiven Bande bei 18 500 cm^{-1} (83) ($^3B_2^- \leftarrow\!\!- {}^3B_2^+$). Adsorbiert man Phenanthren auf γ-Al_2O_3 mit T_a = 500° C, so beobachtet man ein TTA-Maximum bei ~18 200 cm^{-1}, das als der um ca. 2000 cm^{-1} rotverscho-

bene $^3A_1^- \longleftarrow {}^3B_2^+$-Übergang betrachtet werden kann. Das gemessene Band ist außergewöhnlich breit, d.h. möglicherweise überlappen mehrere Übergänge miteinander. Das Spektrum ändert sich, wenn man die Oberfläche bei 650° C ausheizt. Nun beobachtet man zwei Übergänge: bei 18 200 cm^{-1} und bei 19 600 cm^{-1}. Die Phenanthrenspektren sind in Abb. VII.17 gezeigt.

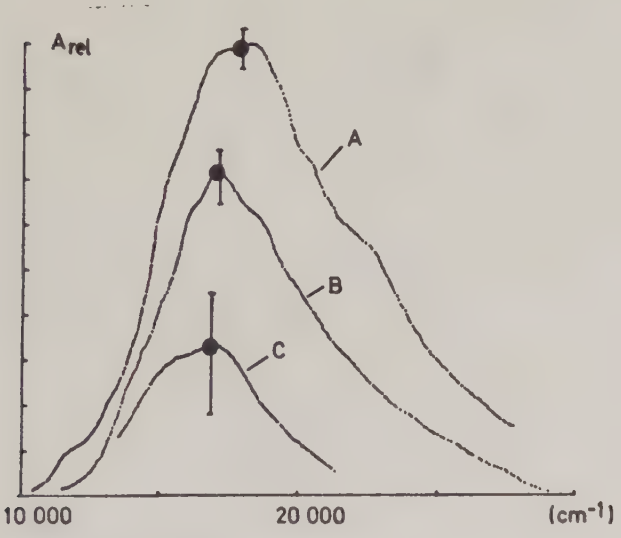
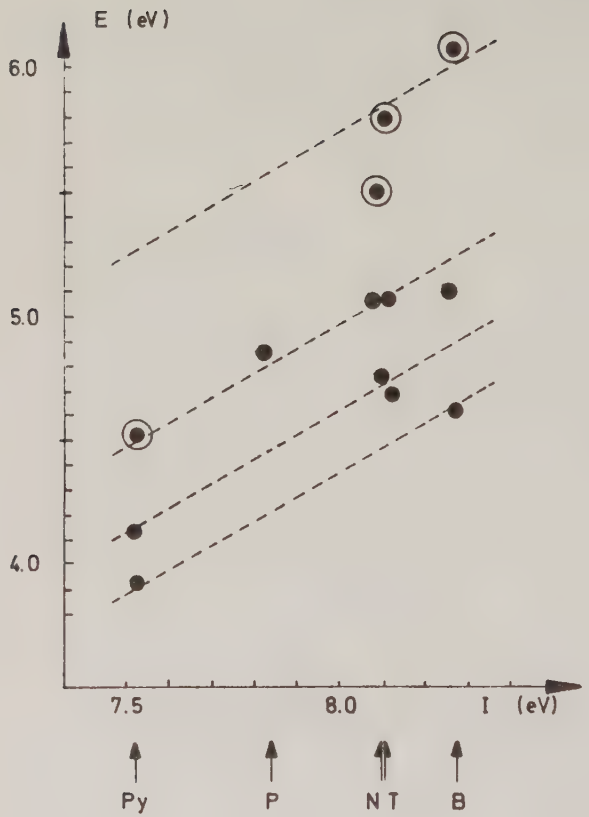


Abb. VII.17 TTA-Spektrum von Phenanthren/Al_2O_3
A: T_a = 650° C, 0,15 s nach Anregung
B: T_a = 500° C, 0,15 s " "
C: T_a = 500° C, 0,8 s " "
(τ = 0,8 s)

Triplettzustände mit LE-Charakter ändern sich im Gegensatz zu Triplettzuständen mit CT-Charakter kaum mit der Lewisacidität der Oberfläche. Dies bedeutet, daß sich die relativen Lagen der Terme zueinander ver-



Py = Pyren T = Triphenylen
P = Phenanthren B = Biphenyl
N = Naphthalin

Abb. VII.18 Triplettenergien (Energie des 1. Tripletts plus Übergangsenergien der TTA) der Adsorbate auf Al_2O_3 mit T_a = 500° C in Abhängigkeit vom Ionisationspotential I des Aromaten

ändern können. Die LE- und CT-Übergänge des Phenanthren auf Al_2O_3 bei T_a = 500° C liegen energetisch sehr ähnlich. Bei T_a = 650° C wird durch die höhere Lewis-Acidität der Oberfläche der CT-Zustand stärker beeinflußt und dadurch werden die beiden Banden separiert.

VII.3.6. Zuordnung der höheren Triplettzustände

Die TTA-Spektren der Adsorbate weichen teilweise erheblich ab von den TTA-Spektren der Moleküle in Lösung. Um überzeugend die Übergänge als CT-Übergänge zu charakterisieren, wurden in Diagramm VII.18 die Triplettübergangsenerien der Adsorbate gegen die Ionisationspotentiale der Aromaten aufgetragen. In das Diagramm sind gleichzeitig Geraden mit der theoretisch erwarteten Steigung 1 eingezeichnet (siehe Gleichung II.3). Neben den CT-Übergängen (•) beobachtet man auch Übergänge mit LE-Character (⊙). Damit verhalten sich die Triplettzustände der Adsorbate wie die Triplettzustände der molekularen EDA-Komplexe (17).

VIII. INTERPRETATION DER DESAKTIVIERUNG MIT DEM BÄNDERMODELL DER FESTKÖRPER

Die erzielten Ergebnisse konnten sehr gut auf Grund der Analogie der Adsorbate mit den molekularen EDA-Komplexen beschrieben werden. Es bleibt jedoch schwierig, die Desaktivierungsschritte von Adsorbaten auf verschiedenen Metalloxiden vorauszusagen. Die Ergebnisse können auch mit dem Bändermodell der Festkörper interpretiert werden. Für die Desaktivierung sind die relativen Lagen der Energien des Valenzbandes (VB) und Leitungsbandes (LB) des Festkörpers zu denen des Moleküls von Bedeutung.

Die experimentellen Daten der Energien des VB und LB der Festkörper sind sehr ungenau. Deshalb soll im folgenden nur eine grobe, vereinfachte Darstellung gegeben werden. Abbildung VIII.1 zeigt die Energien der VB und LB der Festkörper relativ zur Ionisationsgrenze ins Vakuum (86 - 89). Die Energien für einige ausgewählte Moleküle sind ebenso angegeben. In diesem vereinfachten Modell ist die Grundzustandsenergie des Donor-Niveaus des Moleküls identisch mit dem negativen Ionisationspotential, die Lage des Akzeptorniveaus (entspricht dem Leitungsband des Festkörpers) mit der Elektronenaffinität.

Die Lage der Akzeptorenergie kann mit Hilfe der Scheibe'schen Regel bestimmt werden (90 - 92), die besagt, daß die Energie des ^1L_a-Elektronenübergangs bei aromatischen Verbindungen ungefähr der Elektronenaffinität entspricht.

Es soll die Frage beantwortet werden, wie sich die relativen Lagen der Energieniveaus zwischen dem Molekül und dem Metalloxid auf die Energieübertragungs-

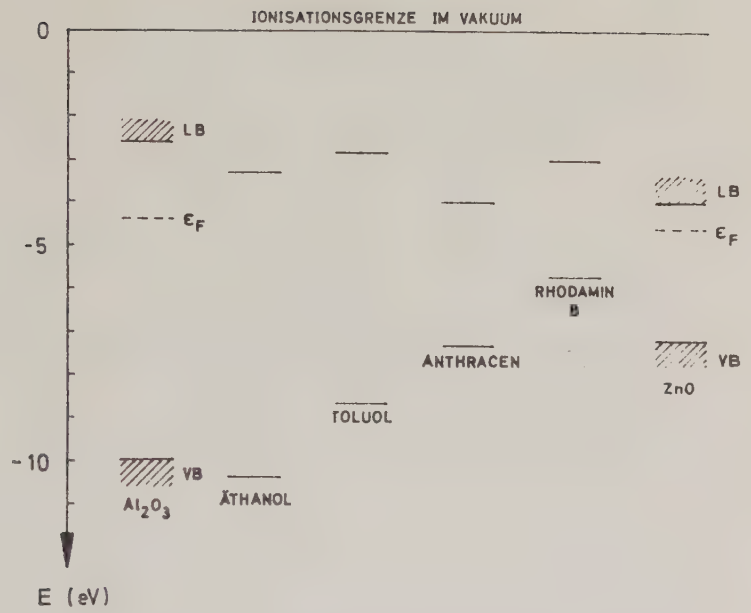


Abb. VIII.1 Lage der Energieniveaus in Metalloxiden und Molekülen

bzw. Elektronenübertragungsprozesse auswirken.
Zwei Arten von Metalloxiden können unterschieden werden:

a) Metalloxide, in denen die Energiedifferenz ΔE_H zwischen VB und LB größer ist als die Anregungsenergie der Adsorbate $h \cdot \nu_{CT}$.

b) Metalloxide, in denen $\Delta E_H \leqslant h \cdot \nu_{CT}$ ist.

Diese beiden Fälle sollen nun im Detail besprochen werden.

VIII.1. Metalloxide mit großem ΔE_H zwischen VB und LB

Hierunter fallen z.B. die Oxide Al_2O_3, Al_2O_3-SiO_2 und Ga_2O_3 (86 - 89). Die Donor- und Akzeptorniveaus der

Moleküle liegen oberhalb des VB und unterhalb des LB des Festkörpers (siehe Bild VIII.1). Deshalb ist keine direkte Wechselwirkung zwischen dem VB bzw. LB des Oxids und dem Molekül möglich. Es müssen andere Zustände für die Bildung von EDA-Komplexen zwischen Oberfläche und Aromat verantwortlich gemacht werden wie z.B. die Zustände lokalisierter Al-Kationen auf der Oberfläche. Diskrete Energiezustände auf der Oberfläche können durch eine Störung der Periodizität des Festkörpers entstehen. Diese Energiezustände werden Tamm- oder Shockley-Zustände genannt (39, 93). Tammzustände kommen durch die Asymmetrie des Potentials der Oberfläche zustande, wenn die interatomaren Entfernungen groß sind. Shockley-Zustände werden durch periodische Potentiale mit nahe beieinanderliegenden Atomen gebildet.
Ladungsübertragungsreaktionen sind sehr schnell. Das System hat während dieser Zeit kaum die Möglichkeit, Energie abzugeben oder aufzunehmen (94). Deshalb nimmt man an, daß solche Elektronenübertragungen nur auf gleichem Energieniveau erfolgen. Die Wechselwirkung der Aromaten mit der Oberfläche kann also als Wechselwirkung zwischen diskreten lokalisierten Zuständen der beteiligten Komponenten auf gleichem Energieniveau betrachtet werden. Dies zeigen die spektroskopischen Ergebnisse der Adsorbate speziell auf Al_2O_3, wo die Löschkonstante für die strahlungslose Desaktivierung der angeregten Zustände relativ gering ist.

VIII.2. Metalloxide mit kleiner Energiedifferenz ΔE_H zwischen Valenzband und Leitungsband

Grundsätzlich anders verhalten sich die Metalloxide, in denen $\Delta E_H \leq$ Anregungsenergie der Adsorbate ist.

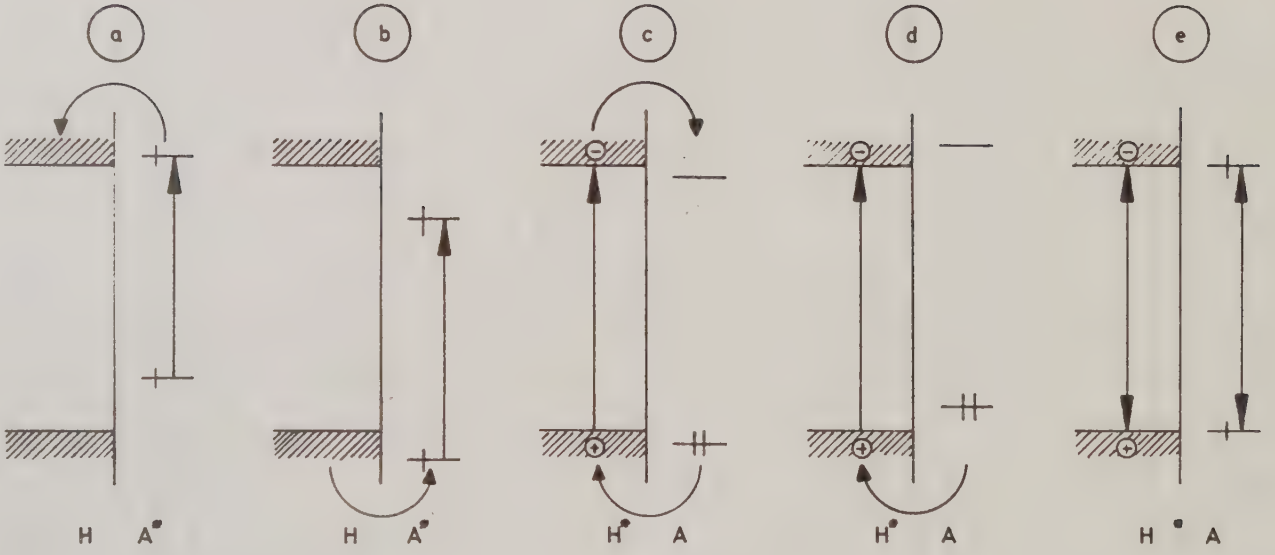
Hier können die Ergebnisse nicht mit dem Bild der molekularen EDA-Komplexe beschrieben werden.
Solche Metalloxide sind z.B. die Halbleiter (H) TiO_2 und ZnO (90, 93, 94) mit einer Energiedifferenz ΔE_H zwischen Valenzband und Leitungsband von ungefähr der Anregungsenergie der untersuchten Adsorbate (A).
Es ist äußerst schwierig, Elektronenübertragungsreaktionen zu beschreiben (siehe Abb. VIII.2 a) bis d)), wenn die relativen Energieniveaus der Oberfläche und des Aromaten nicht exakt bekannt sind wie in den untersuchten Fällen. Abbildung VIII.2 versucht qualitativ, die wichtigsten möglichen Reaktionen zu zeigen (93,94).

Ist die Anregungsenergie des Adsorbats kleiner oder gleich der Energiedifferenz ΔE_H, so können weitere zwei Fälle unterschieden werden:

a) Der Grundzustand des Moleküls liegt oberhalb des VB des Halbleiters. Durch Anregung des Moleküls (A^*) werden Elektronen in den 1. angeregten Zustand angehoben und von dort ans Leitungsband des Halbleiters abgegeben. Damit wirkt der Aromat als Donor.

b) Der Grundzustand des Moleküls liegt unterhalb des VB des Halbleiters. Wird das Molekül angeregt, so entsteht in dessen Grundzustandsniveau eine Elektronenlücke. Diese wird von Elektronen des VB aufgefüllt und der Aromat wirkt als Akzeptor.

Ist die Anregungsenergie des Adsorbats größer oder gleich der Energiedifferenz ΔE_H, so wird auf Grund der geringen Konzentration des Moleküls der Halbleiter angeregt. Dabei geht ein Elektron vom VB ins LB über und im VB entsteht eine Elektronenlücke, die als Elektronenakzeptor fungieren kann, und das Molekül wirkt als Elektronendonor (Abb. VIII.2 c) und d)).
Besitzt das Molekül auch Energiezustände in der Nähe des LB, so können diese Zustände durch Elektronen aus



$h \cdot \nu_{Adsorbat} < \Delta E_H$

$h \cdot \nu_{Adsorbat} > \Delta E_H$

Energieübertragung nach Förster

Abb. VIII.2 Elektronische Wechselwirkungen eines Moleküls mit einem Halbleiter (Primärschritte)

dem LB besetzt werden, wobei ein angeregtes Adsorbat entsteht (Abb. VIII.2 c)).

In den Beispielen a) bis d) in Abbildung VIII.2 kann die Anregungsenergie als CT-Emission wieder abgegeben werden. Auf Grund der relativ hohen Leitfähigkeit der Metalloxide (38, 39, 89, 93) ist jedoch auch Ladungstransport durch das Leitungsband möglich und wegen dieser strahlungslosen Desaktivierung der angeregten Zustände wird die CT-Emission unwahrscheinlich.
Eine weitere Desaktivierung der angeregten Zustände kann durch den Förstermechanismus beschrieben werden (siehe Abb. VIII.2 e). Dabei ist die relative Lage der Energieniveaus zueinander unwichtig. Entscheidend sind nur die Energiedifferenzen zwischen Energiespender und -empfänger.
Aus all diesen Gründen ist es wenig wahrscheinlich, Emission von aromatischen Molekülen auf Halbleitern mit geringem ΔE_H zu beobachten.

IX. DISKUSSION DER ERGEBNISSE MIT HILFE DER FLUORESZENZKINETIK

Die Fluoreszenzabklingzeiten reagieren äußerst empfindlich auf Veränderungen in der Umgebung eines Moleküls. Schon kleine Unterschiede in den elektronischen Wechselwirkungen zwischen Aromat und Oberfläche bewirken starke Änderungen in der Kinetik der Fluoreszenz. Nichtexponentielle Abklingkurven können außerdem ein Indiz für inhomogene Adsorption sein, da die Kurve aus der Summe der einzelnen Adsorbatkomponenten gebildet wird.
Moleküle wie z.B. Anthracen in Lösung emittieren aus dem ^1L_a-Zustand (Nomenklatur nach Platt). Die natürliche Lebensdauer τ_F^o (siehe Kapitel IV.) dieses Zustands liegt bei etwa 15 - 20 ns (69). In aromatischen Verbindungen wie z.B. Naphthalin und Phenanthren ist der 1. angeregte Singlettzustand ein ^1L_b mit τ_F^o von ungefähr 300 - 500 ns (69). Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren streuen wegen großen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute. Die adsorbierten Aromaten auf Al_2O_3, SiO_2-Al_2O_3 und auch auf Ga_2O_3 besitzen eine natürliche Fluoreszenzlebensdauer von etwa 40 - 50 ns. Dies bedeutet z. B. für Anthracen eine Steigerung der Lebensdauer um das dreifache, für die anderen eingesetzten Aromaten mit ^1L_b-Zuständen eine beträchtliche Erniedrigung der Fluoreszenzabklingzeit. Die nahezu einheitliche natürliche Lebensdauer der Adsorbate auf Al_2O_3 unterstreicht den Charge-Transfer-Charakter der Emission.
Der Maximalwert der gemessenen Fluoreszenzabklingzeit der Adsorbate auf Al_2O_3 und auch auf Ga_2O_3 von ca. 50 ns wird nur selten erreicht. Dies kann folgende Ursachen haben:

a) Intersystem-Crossing (ISC) von S_{CT} in einen Triplettzustand

Erhöht sich k_{ST}, so hat dies einen geringeren Wert von τ_F zur Folge. Die Geschwindigkeitskonstante k_{ST} ist abhängig von den relativen energetischen Lagen der Singlett- und Triplettzustände. Im Falle des Phenanthren/Al_2O_3-Systems liegt S_{CT} bei jeder Ausheiztemperatur in der Größenordnung von T_2 und T_3. Damit ist ISC von $S_{CT} \rightsquigarrow T_2 \rightsquigarrow T_1$ sehr leicht möglich, die experimentelle Fluoreszenzabklingzeit wird sehr kurz. Die Intensität der Phosphoreszenz ist selbst bei Zimmertemperatur noch intensiv. Die Phosphoreszenzabklingzeit verhält sich als ob das Molekül stark auf die Oberfläche fixiert wurde (40). Dies ist ein sicheres Indiz für eine extem geringe oder keine Mobilität des Moleküls auf Al_2O_3.

Die Lage der CT-Zustände kann sehr leicht durch die Stärke der Lewis-Acidität der Oberfläche beeinflußt werden, während LE-Zustände sich dabei nur wenig ändern. Damit lassen sich k_{ST} und folglich τ_F durch die Vorbehandlung variieren. Dies wird besonders im Falle des Naphthalin/Al_2O_3-Systems deutlich. Bei T_a = 300° C liegt S_{CT} noch oberhalb von T_2, T_3. Bei T_a = 600° C liegt S_{CT} auf Grund der erhöhten Lewis-Acidität der Oberfläche unterhalb von T_2, T_3. Damit wird ISC in den Triplettzustand erschwert. Auf Grund der breiten Banden und der teilweisen Abhängigkeit der Bandenmaxima von der Anregungsfequenz läßt sich dieser Vorgang nicht eindeutig im Emissionsspektrum erkennen. Die Variation der Fluoreszenzlebensdauer mit der Meßtemperatur gibt jedoch einen sicheren Hinweis auf die beschriebene Verschiebung von S_{CT} mit der Lewis-Acidität der Oberfläche.

Liegt S_{CT} unterhalb von T_2, T_3 und weit oberhalb von T_1, so wird ISC unwahrscheinlich wie im Falle Anthracen auf Metalloxiden mit Lewis-Zentren. Hier sind für

die Verkürzung der CT-Fluoreszenzlebensdauer andere Faktoren als ISC zu berücksichtigen.

b) Erhöhung der Löschkonstanten
Dies trifft insbesondere für Oberflächen mit vielen Löschzentren (z.B. Ga_2O_3, TiO_2 und ZnO) zu. Wie schon in Abschnitt VIII. ausführlich diskutiert, verkürzt sich τ_F auf Oberflächen mit geringem ΔE_H zwischen Leitungsband und Valenzband so sehr, daß τ_F unterhalb der Nachweisgrenze unserer Apparatur ist. Ionisation in separate Radikalionen und damit strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands auf Halbleitern lassen genaue Untersuchungen mit Hilfe der Kinetik der Adsorbatemission nicht mehr zu.

c) Änderung der Oszillatorenstärke
Falls Löschung und ISC nur eine untergeordnete Rolle spielen, so hängt τ_F vorwiegend von der Variation der Oszillatorenstärke ab. Ein solches Modellsystem ist Anthracen auf Al_2O_3. Die Variation von τ_F hängt praktisch nur von der Variation der Lewis-Acidität der Oberfläche ab. Diese läßt sich besonders leicht auf der Al_2O_3-Oberfläche durch verschiedene Ausheiztemperaturen verändern.

In den bisher besprochenen Fällen lassen sich die Adsorbate mit Hilfe der Emissionskinetik differenzieren und charakterisieren. Natürlich muß in Betracht gezogen werden, daß selbst einfache Adsorptionssysteme nie homogen sind. Insofern sind die Ergebnisse bezüglich der Genauigkeit nicht mit Untersuchungen der freien Moleküle zu vergleichen. Noch komplizierter wird die Interpretation wenn gleichzeitig mehrere verschiedenartige Adsorbate wie in den Pyren/Al_2O_3- bzw. Pyren/SiO_2-Al_2O_3-Systemen nebeneinander existieren. Trotzdem erweist sich die Analyse der Kinetik der Fluoreszenzemission als zusätzliche oder auch alleinige Untersuchungsmethode in Bezug auf Empfindlichkeit und Selektivität außerordentlich wertvoll.

X. LITERATURVERZEICHNIS

1) M. Formenti und S.J. Teichner, Catalysis (London), 2, 1978, 87

2) P. Cléchet, J.R. Martin und R. Olier, 1977 International Summer Institute on Solar Energy Conversion and Applications, Unesco, ed. G. Chassagne, CNRS Publication, Paris, 1978, 579

3) W.J. Albery und A.W. Foulds, J. Photochem. 10, 1979, 41

4) M. Schellenburg und H.P. Schlenker, Chemie in uns. Zeit, 10, 1976, 131

5) 'Catalysis by EDA-Complexes', I. Tamasu, K. Tamaru und M. Ichikawa, J. Wiley & Sons, New York und Kadansha Ltd., Tokyo, 1975

6) D. Oelkrug, M. Radjaipour und H. Erbse, Z. Physikal. Chem. N.F. 88, 1974, 23

7) D. Oelkrug, H. Erbse und M. Plauschinat, Z. Physikal. Chem. N.F. 96, 1975, 283

8) D. Oelkrug, M. Plauschinat und R.W. Kessler, J. Luminesc. 18/19, 1979, 434, Proc. Ont. Conf. Luminescence July 1978, Paris, ed. D. Curie, J. Mattler, R. Parrot, North Holland Publ. Amsterdam

9) D. Oelkrug, G. Schrem und I. Andrä, Z. Physikal. Chem. N.F. 106, 1977, 197

10) D. Oelkrug und M. Radjaipour, Z. Physikal. Chem. N.F. 1980, im Druck

11) R.W. Kessler und F. Wilkinson, Disc. Faraday Soc. II, 1980, im Druck
ibid: Proc. Third Intern. Conf. Photochem. Conversion and Storage of Solar Energy, August 1980, Boulder, Colorado, USA

12) R.W. Kessler und D. Oelkrug, Proc. VIII. IUPAC-Symposium on Photochem. July 1980, Seefeld, Austria, 196

13) R.W. Kessler, S. Uhl und D. Oelkrug, Proc. 8th Int. Vac. Congr., 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces, 3rd Europ. Conf. on Surf. Science, September 1980, Cannes, France publ. in J. Le Vicle, Les Couches Minces

14) T. Förster, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 8, 1969, 333

15) A. Weller in 'The Exciplex' ed. M. Gordon/W. Ware, Academic Press, New York, London, 1975, 23

16) D. Rehm und A. Weller, Z. Physikal. Chem. N.F. 69, 1970, 183

17) S. Nagakura in 'Excited States' Vol. II, Academic Press, New York, London, 1975, ed. E.C. Lim, 321

18) R.S. Mulliken, J. Phys. Chem. 56, 1952, 801

19) R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, 811

20) R.S. Mulliken, J. Chim. Phys. 61, 1964, 20

21) S.P. McGlynn und J.D. Boggus, J. Am. Chem. Soc. 80, 1958, 5096

22) H. Eyring, J. Walter und G.E. Kimball, 'Quantum Chemistry', J. Wiley & Sons, New York, 1944, 213

23) S. Iwata, J. Tanaka und S. Nagakura, J. Chem. Phys. 47 1967, 2203

24) H. Beens und A. Weller in 'Organic Photophysics' Vol. II, ed. J.B. Birks, J. Wiley & Sons, 1975, 159

25) I.N. Murell, J. Am. Chem. Soc. 81, 1959, 5037

26) I.H. Hiller, L. Glass und S.A. Rice, J. Chem. Phys. 45, 1966, 3015

27) J.B. Peri, J. Phys. Chem. 69, 1965, 220

28) H. Knözinger und P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sc. Eng. 17, 1978, 31

29) H.A. Benesi und B.H.C. Winquist, Adv. Catal. 27, 1978, 98

30) B.H. Davis, J. Catal. 52, 1978, 435

31) J.K. Wilmhurst, Can. J. Chem. 38, 1960, 467

32) V.N. Filimov, Y. und N. Lopatin und D.A. Sukov, Kin. i Katal. 10, 1969, 458

33) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi und H. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jap. 51, 1978, 1970

34) J.B. Peri, J. Catal. 41, 1976, 227

35) H.G. Fitzky, GIT Fachz. Lab. 1976, 205
ibid: 341

36) H. Hattori, I. Masayoshi und K. Tanabe, J. Catal. 38, 1975, 172

37) H.P. Boehm, Disc. Farad. Soc. 52, 1971, 264

38) S.R. Morrison, Adv. Catal. Vol. VIII, 1955, 259

39) G. Ertl und H. Gerischer in 'Physical Chemistry - An Advanced Treatise', ed. W. Jost, Academic Press, New York, London, Vol. X, 371, 1970

40) M. Plauschinat, Dissertation Universität Tübingen 1979

41) C. von Sonntag, Ber. Bunsenges. 81, 1977, 305

42) A. Kearvell und F. Wilkinson, J. Chim. Phys., 1970, 125

43) E.C. Kooyman und E. Farenhurst, Trans. Faraday Soc. 43, 1953, 58

44) H. Erbse, Dissertation Universität Tübingen 1974

45) W. Schlenk und A. Thal, Chem. Ber. 46, 1913, 2840

46) S. Herzog, H. Oberender und R. Berger, Z. Chemie 5, 1965, 372

47) Nachrichten aus Chemie und Technik 16, 1968, 260

48) E. Lippert, W. Nägele, L. Seibold-Blankenstein und U. Staiger, Z. Anal. Chem. 170, 1959, 1

49) R.W. Kessler, Diplomarbeit Universität Tübingen 1977

50) D. Oelkrug und A. Wölpl, Ber. Bunsenges. 76, 1972, 108
ibid: 79, 1975, 394

51) P.L. Piculo und J.W. Sutherland, J. Am. Chem. Soc. 101
1979, 3123

52) D. Oelkrug und F. Wilkinson, unveröffentlichte Arbeite

53) M.K. Orloff, J. Chem. Phys. 47, 1967, 235

54) P.L. de Groot und G.J. Hoijtink, J. Chem. Phys. 46,
1967, 4523

55) R. Lesclaux und J.J. Dubien in 'Organic Molecular
Photophysics' Vol. I, ed. J.B. Birks, John Wiley & Son
New York, London 1973, 457

56) R.G. Benett und P.J. McCartin, J. Chem. Phys. 44,
1966, 1969

57) E.J. Bowen und J. Sahu, J. Phys. Chem. 63, 1959, 4

58) B.A. Morrow und A.H. Hardin, Proc. 7th Int. Vac. Congr
and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Wien 1977, 1193

59) T.A. Egerton und A.H. Hardin, Catal. Rev. 11, 1975, 1

60) R.P. Cooney, G. Curthoys und N.T. Tam, Adv. Catal. 24,
1974, 293

61) T.A. Egerton, A.H. Hardin, Y. Kozirovski und N. Sheppa
J. Catal. 32, 1974, 343

62) C. Moterra, A. Chiorno, G. Chiotti und E. Garrone,
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 75, 1979, 271

63) G.J. Hoijtink und J.P. Zandstra, Mol. Phys. 3, 1960, 3

64) H. Hiratsuka und Y. Tanizaki, J. Phys. Chem. 83, 1979,

65) H. Schomberg, H. Stark und A. Weller, Chem. Phys. Lett
22, 1973, 1

66) J.P. Colpa, C. McLean und E.L. Mackor, Tetrahedron 19,
1963, Suppl. 2, 65

67) M. Radjaipour, Dissertation Universität Tübingen 1973

68) M. Windsor und I.R. Novak in 'The Triplet State', Proc. Int. Symp., American University of Beirut, Lebanon, ed. A.B. Zahlan, Cambridge Press 1967, 229

69) J.B. Birks, 'Photophysics of Aromatic Molecules' Wiley Interscience, New York, London 1970

70) N.S. Hush und J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 51, 1955, 601

71) H.H. Perkampus, 'Wechselwirkung von π-Elektronensystemen mit Metallhalogeniden', Springer Verlag, Berlin 1973

72) D. Cram, 'Organic Chemistry' Vol. IV, Academic Press, New York, London 1965

73) P.J. Robertson, M.S. Scarrell und C. Kemball, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 20, 1973, 799

74) P.C. Saunders und J.W. Hightower, J. Phys. Chem. 74, 1970, 4323

75) B.D. Flockart, 'Surface and Defect Properties of Solids' Vol. II, Chem. Soc. London, 1973, 69

76) G.M. Muha, J. Catal. 58, 1979, 478

77) M.P. Rosynek und F.L. Strey, J. Catal. 41, 1976, 312

78) J.J. Rooney und R.C. Pink, Trans. Faraday Soc. 58, 1962, 1632

79) G. Porter und M. Windsor, Proc. Roy. Soc. London A 245, 1958, 235

80) Y.H. Meyer, R. Astier und J.M. Leclerque, Chem. Phys. Lett. 4, 1969, 587

81) K. Ota, K. Murofushi, T. Hoshi, E. Shibuya und Y. Yoshino, Z. Phys. Chem. N.F. 104, 1977, 181

82) H. Labhardt und W. Heinzelmann, 'Organic Molecular Photophysics' Vol. I, ed. J.B. Birks, John Wiley & Sons, 1973, 297

83) M. Windsor und I.R. Novak in 'The Triplet State', Proc. Intern. Sym., Cambridge Press 1967, 229

84) D. Lavalette, J. Chim. Phys. 66, 1969, 1845

85) G. Nouchi, J. Chim. Phys. 66, 1969, 555

86) I.A. Brytov, Fiz. Tverd Tela (Leningrad) 20, 1978, 2843

87) O.V. Krylov, 'Catalysis by Nonmetals', Khyimya, Leningrad 1967, 230

88) S.G. Gagarin und Y.A. Kolbanovskii, Kinet. i Katal. 19, 1978, 1463

89) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie

90) H. Meier, Photochem. Photobiol. 16, 1972, 219

91) G. Scheibe, D. Brück und F. Dörr, Chem. Ber. 85, 1952, 8

92) A. Streitwieser, 'Molecular Orbital Theory', John Wiley & Sons, New York 1961

93) 'Physical Chemistry- An Advanced Treatise', Vol. X, Solid State, ed. W. Jost, Academic Press, New York 1970

94) H. Gerischer, Ber. Bunsenges. 77, 1973, 771

L E B E N S L A U F

Name:	Rudolf Werner Keßler
Eltern:	Adolf Keßler, Straßenbahnwagenführer i. R. Rosina Keßler, geb. Wastian, Hausfrau
Geboren:	26. April 1949 in Augsburg
Familienstand:	verheiratet seit 7. Juli 1977 mit Waltraud Keßler, geb. Lippold, Diplomphysiker
Schulbesuch:	1955 - 1961 Volksschule in Augsburg 1961 - 1965 Realschule in Augsburg Abschluß: Mittlere Reife
Bundeswehr:	Oktober 1968 - März 1970 am Institut für Wehrpharmazie und Lebensmittelchemie in München
Berufsausbildung:	1965 - 1968 Ausbildung als Chemielaborant bei der Firma 'Chemische Fabrik Pfersee GmbH' in Augsburg Abschluß: Chemielaborant
	1970 sechs Monate Praktikum in Textiltechnik bei der Firma 'Prinz AG' in Augsburg
Studium:	1970 - 1973 Studium der Chemie an der Fachhochschule Reutlingen Abschluß: Ing. grad. Chem., Schwerpunkt Kunststoffe
	1973 - 1976 Studium der Chemie an der Universität in Tübingen Oktober 1976 mündliche Prüfung in Chemie November 1976 - Juni 1977 Diplomarbeit unter Anleitung von Professor Dr. D. Oelkrug am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen über das Thema: 'Spektroskopische Untersuchungen von adsorbierten Aromaten auf γ-Al_2O_3-Oberflächen und deren Abklingverhalten im Vergleich zum kristallinen Aromat und in Lösung' Abschluß: Diplomchemiker
	September 1977 Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. D. Oelkrug am Institut für Phys. und Theor. Chemie über das Thema: 'Elektronenzustände und Desaktivierungswege optisch angeregter chemisorbierter Aromaten auf Metalloxiden'
Auslandsaufenthalt:	Oktober 1978 bis September 1979 Forschungsaufenthalt an der University of East Anglia, Norwich, Großbritannien, im Labor von Professor Dr. F. Wilkinson

Meine akademischen Lehrer in Tübingen waren:

Bayer, Braun, Breitmaier, Hanack, Häfelinger, Hoffmann, Kemmler-Sack, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Oberhammer, Oelkrug, Rau, Rundel, Rieker, Seelig, Stegmann, Strähle, Voelter, Zeil

Meine akademischen Lehrer an der Universität von East Anglia in Norwich, Großbritannien waren:

Grinter, Hunter, Katritzky, Kettle, Sheppard, Thomson, Wilkinson

Danksagung

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung während dieser Arbeit.

Ich danke 'The British Council' für die Gewährung eines Stipendiums, das meinen Aufenthalt in Großbritannien ermöglichte.

Meinen Freunden im Arbeitskreis Oelkrug, den Damen und Herren G. Bürk, W. Chiabudini, W. Eberle, E. Eitel, G. Krabichler, M. Plauschinat, M. Radjaipour und S. Uhl danke ich herzlich für viele Diskussionen, Hilfen und Ermutigungen.

Special thanks to the group of Professor Wilkinson G. Rawson, M. Thacker, C. Tsiamis and N. Webb for their heartly welcome and support.

Gesamtherstellung: Drucken + Werben GmbH · Löwenstr. 94 · 7000 Stuttgart 70 · Tel. 07 11/76 49 59